

Quantenchemische Untersuchungen an tetravalenten *f*-Elementverbindungen

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalis
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Bereich Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

M. Sc. Roger Kloditz
geboren am 18.09.1990 in Berlin

Tag der Einreichung: 02.03.2021

Tag der Verteidigung: 12.05.2021

Gutachter:

Prof. Dr. Thorsten Stumpf

Prof. Dr. Thomas Heine

Die Dissertation wurde in der Zeit von Februar 2017 bis Dezember
2020 im Institut für Ressourcenökologie am Helmholtz-Zentrum
Dresden-Rossendorf angefertigt.

Betreuer:

Prof. Dr. Thorsten Stumpf

Dr. Michael Patzschke

MEINEN ELTERN

Danksagung

Diese Dissertation ist wie jede andere gewissermaßen eine Gruppenarbeit. Bei jedem Schritt war jemand auf die eine oder andere Weise beteiligt und machte die Arbeit zu der, wie sie vorliegt. Diesen Menschen möchte ich hier danken:

In erster Linie bedanke ich mich bei Prof. Thorsten Stumpf für die Möglichkeit der Promotion am Institut für Ressourcenökologie. Er schuf die Rahmenbedingungen für eine schöne Zeit in Rossendorf.

Mein größter Dank geht an Dr. Michael Patzschke. Zu keinem Zeitpunkt hätte ich mir einen besseren Betreuer wünschen können. Von seiner Erfahrung und seinen Kontakten konnte ich tagtäglich profitieren, frei nach dem Motto: „Auf den Schultern von Riesen schaut man am weitesten“.

Prof. Markus Reiher, PD Dr. Stefan Knecht und den übrigen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die Möglichkeit und Betreuung eines 6-wöchigen Forschungsaufenthaltes an der ETH Zürich.

Ich bedanke mich weiterhin bei meinen Co-Betreuern Dr. Nina Huittinen und Dr. Johannes Raff für ihre offenen Ohren und Ratschläge.

PD Dr. Moritz Schmidt, Dr. Juliane März, Dr. Peter Kaden und Dr. Corey Taylor hatten oft genug Zeit für meine Fragen, Beschwerden und Sorgen und brachten mich so stetig voran. Auch ihnen bin ich zum Dank verpflichtet.

Thomas Radoske und Sebastian Fichter danke ich für die unzähligen Grundsatzdiskussionen über Wissenschaft und die persönlichen Gespräche. Sie waren würdige Gefährten auf einem gemeinsamen Weg.

Bei Luisa Köhler, Jenny Jessat und allen ehemaligen Bürokollegen bedanke ich mich für die täglich heitere Arbeitsatmosphäre und die Tradition des Naschtisches.

Julia Neumann und dem Rest aller PhD-Studenten sowie all meinen Freunden danke ich für die vielen sozialen (und oft genug schlaflosen) Aktivitäten abseits der Arbeit. Ich danke meiner Freundin Katharina für ihre Unterstützung in den letzten Monaten. Sie wurde schnell ein wesentlicher Bestandteil meines Lebens, auf den ich nicht mehr verzichten möchte.

Zuletzt bedanke ich mich bei meinen Eltern und meinem Bruder für ihre unerschütterliche Liebe und Unterstützung, auf die ich immer bauen konnte.

Publikationsliste

Im Verlauf dieser Promotion wurden folgende Publikationen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlicht:

- H. Brinkmann, M. Patzschke, P. Kaden, M. Raiwa, A. Rossberg, **R. Kloditz**, K. Heim, H. Moll and T. Stumpf; Complex formation between UO_2^{2+} and α -isosaccharinic acid: insights on a molecular level, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 13440–13457.
- **R. Kloditz**, S. Fichter, S. Kaufmann, T. Brunner, P. Kaden, M. Patzschke, T. Stumpf, P. W. Roesky, M. Schmidt, J. März; Series of Tetravalent Actinide Amidinates: Structure Determination and Bonding Analysis, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 15670–15680.
- T. Radoske, **R. Kloditz**, S. Fichter, J. März, P. Kaden, M. Patzschke, M. Schmidt, T. Stumpf, O. Walter, A. Ikeda-Ohno; Systematic comparison of the structure of homoleptic tetradentate N_2O_2 -type Schiff base complexes of tetravalent f-elements ($\text{M(IV)} = \text{Ce, Th, U, Np, and Pu}$) in solid state and in solution, *Dalton Trans.* **2020**, 49, 17559–17570.
- **R. Kloditz**, T. Radoske, M. Schmidt, T. Heine, T. Stumpf, M. Patzschke; Comprehensive bonding analysis of tetravalent f-element complexes of type $[\text{M}(\text{salen})_2]$, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 2514–2525.
- S. Reese, F. Bok, P. Kaden, C. J. Taylor, **R. Kloditz**, M. Schmidt; Structure and Thermodynamics of Eu(III) and Cm(III) Complexes with Glucuronic Acid, *Dalton Trans.* **2020**, in Vorbereitung.
- **R. Kloditz**, S. Knecht, T. Radoske, M. Patzschke and T. Stumpf; A combined CASSCF and DMRG-SCF study of static correlation in the tetravalent actinide complexes $[\text{An}(\text{salen})_2]$ with $\text{An} = \text{Pa, U, Np, Pu}$, **2021**, *geplant*.
- **R. Kloditz**, M. Patzschke, A. Baranov; Revealing the influence of spin-orbit coupling on the chemical bonding with position space bonding indicators, **2021**, *geplant*.

Vorträge auf Konferenzen

- **R. Kloditz**, T. Radoske, S. Schöne, M. Patzschke, T. Stumpf; *Real-space bonding analysis of tetravalent actinide complexes with N-donor ligands*; Actinides; Sendai, Japan; 09.–14.07.2017.

- **R. Kloditz**, T. Radoske, S. Schöne, M. Patzschke, T. Stumpf; *Bonding analysis of tetravalent actinide complexes with N-/O-donor ligands*; Theoretical UserLab (ThUL-School); Jülich; 16.–20.10.2017.
- **R. Kloditz**, T. Radoske, M. Patzschke, T. Stumpf; *Bonding and stability analysis of tetravalent actinide and lanthanide complexes with N,O-donor ligands*; 10th International Symposium on Nano and Supramolecular Chemistry (ISNSC); Dresden; 09.–12.07.2018.
- **R. Kloditz**, T. Radoske, M. Patzschke, T. Stumpf; *Comprehensive real space bonding analysis of tetravalent f-element complexes with Schiff-base ligands*; Journées des Actinides; Erice, Italien; 14.–18.04.2019.
- **R. Kloditz**, T. Radoske, M. Patzschke, T. Stumpf; *Multiconfigurational calculations of ground and excited states of tetravalent uranium complexes*; Theory Frontiers in Actinide Sciences; Santa Fe, New Mexico, USA; 02.–05.02.2020.

Posterpräsentationen auf Konferenzen

- **R. Kloditz**, T. Radoske, S. Schöne, M. Patzschke, T. Stumpf; *Novel insights into the covalent bonding character of tetravalent actinide complexes with N-donor ligands*; Relativistic Effects on Heavy Element Chemistry and Physics (REHE); Marburg; 02.–06.09.2017.
- **R. Kloditz**, T. Radoske, S. Schöne, M. Patzschke, T. Stumpf; *Analysis of the covalent bond character of tetravalent actinide complexes with N- and O-donor ligands*; GDCh Wissenschaftsforum; Berlin; 10.–14.09.2017.
– Prämiert mit dem 3. Posterpreis der Fachgruppe Nuklearchemie
- **R. Kloditz**, T. Radoske, M. Patzschke, T. Stumpf; *Real space bonding and stability analysis of tetravalent f-element complexes with N-, O-donor ligands*; 16th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC); Menton, Frankreich; 18.–23.06.2018.
- **R. Kloditz**, T. Radoske, M. Patzschke, T. Stumpf; *Bonding and stability analysis of tetravalent f-element complexes with mixed N-, O-donor ligands*; Symposium on Theoretical Chemistry (STC); Halle; 17.–20.09.2018.
- **R. Kloditz**, T. Radoske, M. Patzschke, T. Stumpf; *Real space bonding and stability analysis of tetravalent f-element complexes with N-, O-donor ligands*; Summer School on Modern Wavenfunction Methods (MWM); Gelsenkirchen; 30.09.–05.10.2018.

- **R. Kloditz**, T. Radoske, M. Patzschke, T. Stumpf; *Analysis of the metal-ligand bonding character in tetravalent f-element complexes with Schiff-base ligands*; Molecular Quantum Mechanics (MQM); Heidelberg; 30.06.–05.07.2019.
- **R. Kloditz**, T. Radoske, M. Patzschke, T. Stumpf; *Revealing the metal-ligand bonding character in tetravalent f-element complexes with Schiff-base ligands*; European Summerschool of Quantum Chemistry (ESQC); Palermo, Italien; 08.–21.09.2019.
- **R. Kloditz**, T. Radoske, M. Patzschke, T. Stumpf; *Revealing the metal-ligand bonding character in tetravalent f-element complexes with Schiff-base ligands*; Jahrestagung der Fachgruppe Nuklearchemie; Dresden; 25.–27.09.2019.

Eingeladene Vorträge

- **R. Kloditz**, M. Patzschke, T. Stumpf; *Insights into the excited states of 5f systems: Protactinium and Uranium*; AK Markus Reiher; ETH Zürich, Schweiz; 10.07.2019.
- **R. Kloditz**, M. Patzschke, T. Stumpf; *Multiconfigurational calculations of ground and excited states of actinide complexes*; AK Thomas Heine; TU Dresden; 26.11.2019.
- **R. Kloditz**, T. Radoske, M. Patzschke, T. Stumpf; *Multiconfigurational calculations of ground and excited states of tetravalent uranium complexes*; XIII-th Workshop on Modern Methods in Quantum Chemistry (MMQC); Mariapfarr, Österreich; 02.–05.03.2020.

Forschungsaufenthalte

Während meiner Promotion wurden zwei Forschungsaufenthalte an der ETH Zürich im Arbeitskreis von Prof. Markus Reiher ermöglicht und von PD Stefan Knecht betreut. Die Ergebnisse dieser Aufenthalte flossen in diese Arbeit ein. Nachfolgend werden die Zeiträume und wesentlichen Tätigkeiten genannt:

- April/Mai 2018 (6 Wochen): Erlernen der Grundlagen von CASSCF- und DMRG-Berechnungen an $[\text{U}(\text{Salen})_2]$; Erster Umgang mit OpenMolcas und QCMAquis
- Juli 2019 (1 Woche): CASSCF- und DMRGSCF-Berechnungen von U^{4+} und $[\text{UCl}_6]^{2-}$

Kurzfassung

Diese Arbeit verfolgte das Ziel einer Vertiefung des Grundverständnisses der Chemie vierwertiger Actinide und deren Wechselwirkung mit biologischen Modellsystemen. Dies erfolgte mit Hilfe von modernen quantenchemischen Rechenmethoden anhand der Komplexserien $[MCl((S)\text{-PEBA})_3]$ und $[MN_3((S)\text{-PEBA})_3]$ sowie $[M(\text{Salen})_2]$ ($M = \text{Ce, Th, Pa, U, Np, Pu}$) mit den Komplexbildnern $(S,S)\text{-}N,N'$ -Bis(1-phenylethyl)-benzamidinat, kurz $(S)\text{-PEBA}$, und der Schiffschen Base (N,N') -Bis(salicyliden)-ethyldiamin, kurz Salen. Die Arbeit umfasst im Einzelnen die Analyse der chemischen Bindung zwischen Metall und Ligandatomen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) sowie die Berechnung angeregter Zustände zur Simulation von elektronischen Absorptionsspektren und der Vergleich mit vorhandenen experimentellen Daten.

Actinide können durch Havarien in Kernkraftwerken oder in einem Unfallszenario in einem tiefeingeologischen Endlager in die Umwelt gelangen und stellen durch ihre Chemo- und Radiotoxizität eine Gefahr für Mensch und Umwelt dar. Um die Einflüsse der Actiniden auf die Biosphäre einschätzen zu können, ist es daher wichtig die Wechselwirkung zwischen Actiniden und biologischen Systemen zu verstehen. Für einen systematischen Vergleich der Actiniden bzgl. ihrer Wechselwirkung mit Biomolekülen bietet sich eine möglichst lange Serie isostruktureller Verbindungen mit biorelevanten Modellsystemen an. Dies konnte für die Actiniden Th, Pa, U, Np und Pu jeweils im vierwertigen Oxidationszustand in Kombination mit den Liganden $(S)\text{-PEBA}$ sowie Salen erreicht werden. Weiterhin wurde auch das Lanthanid Ce untersucht, um nicht nur die Elektronenstruktur entlang der Actinid-Serie zu untersuchen sondern auch 4f- mit 5f-Elementen vergleichen zu können.

Für die Untersuchung der Metall-Ligand-Wechselwirkung kam eine große Auswahl moderner Methoden zum Einsatz, welche verschiedene Aspekte der chemischen Bindung beleuchten. Dies umfasste qualitative Methoden, wie die Visualisierung von Elektronendichtedifferenzen und nicht-kovalenten Wechselwirkungen, sowie quantitative Methoden, wie die Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM), die Interacting Quantum Atoms (IQA) und die natürliche Populationsanalyse (NPA). Im Falle der PEBA-Serien wurde eine hauptsächlich ionische M–N-Bindung zwi-

schen Metall und Ligand beobachtet, da sowohl experimentell als auch quantenchemisch bestimmte Bindungslängen im Wesentlichen den ionischen Radien der beteiligten Elemente folgten. Dennoch konnte ein kovalenter Anteil gezeigt werden, welcher durch die sterischen Wechselwirkungen zwischen den PEBA-Liganden überdeckt wird und damit experimentell nicht beobachtet wurde. Entlang der Serie zeigte Th die am stärksten ionische Bindung. Selbst der jeweilige Ce-Komplex wies eine kovalentere Bindung zu den Liganden auf. U, Np und Pu bildeten Bindungen mit dem höchsten kovalenten Anteil aus, welcher sich jedoch in der Beteiligung der d- und f-Orbitale unterschied. Die Besetzung der 6d-Orbitale war für U am höchsten, wohingegen der f-Überschuss ($5f + 6f$) von U zu Pu konstant blieb. Die Bindungen ausgehend von Pu besitzen also stärkeren „f-Charakter“.

In der Serie der $[M(\text{Salen})_2]$ -Komplexe konnte neben den Vergleichen der Metalle auch der Vergleich zwischen M–N- und M–O-Bindungen durchgeführt werden. Sämtliche eingesetzte Analyse-Methoden zeigten hierbei eine weitaus kovalentere Bindung der Metalle zu O als zu N. Dies zeigte sich anhand kürzerer M–O-Bindungen sowie einer starken Polarisierung des freien Elektronenpaares am O, was für die kovalente Bindung genutzt wird. Alle Bindungen in dieser Serie zeigten allerdings auch hier grundsätzlich einen überwiegend ionischen Bindungscharakter. Entlang der Serie konnte abermals Th als das Metall mit der ionischsten Bindung identifiziert werden. Darauf folgen Ce und Pu, welche durch ihre geringe Größe eine stark elektronenziehende Wirkung auf die Elektronendichte der Liganden besitzen, welche lokalisiert und damit für die chemische Bindung nicht mehr verfügbar sind. Pa, U und Np zeigten einen vergleichbar hohen kovalenten Charakter, wobei die jeweilige Lage des Maximums von der angelegten Methode abhängt.

Die Energien der angeregten Zustände von Pa^{4+} , U^{4+} und ihren jeweiligen oktaedrischen Cl- und F-Komplexen konnten mit Hilfe einer Methodenkombination basierend auf der Complete Active Space Self Consistent Field Methode (CASSCF) mit hoher Genauigkeit berechnet und gruppentheoretisch analysiert werden. Es zeigte sich ein starker Einfluss der chemischen Umgebung auf die Energien der angeregten Zustände. Ebenso sorgte die Spin-Bahn-Kopplung für eine sehr starke Mischung angeregter Terme (teilweise über 50%). Diese Erkenntnisse wurden genutzt, um die elektronischen Absorptionsspektren von $[\text{An}(\text{Salen})_2]$ ($\text{An} = \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) zu

berechnen und eine Bandenzuordnung vorzunehmen. Hierbei wurde eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Spektren bereits für kleine Basissätze und aktive Räume beobachtet.

DMRG-Berechnungen konnten dabei helfen, die statische Korrelation in den Komplexen offenzulegen und erweiterte aktive Räume zu definieren, die neben den f-Orbitalen auch σ - und π -Orbitale der Stickstoffe beinhalten und ein hohes Potenzial zur Verbesserung der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment besitzen. Diese Art der Analyse der Wellenfunktion erwies sich als wertvolles Werkzeug für hochgenaue Berechnungen elektronischer Parameter.

Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten chemischen Bindungsanalyse sowie die Berechnungen spektraler Parameter in Kombination mit experimentellen Befunden leisten einen großen Beitrag für das grundlegende Verständnis der elektronischen Struktur der Actinide. Mit diesen Daten können potenzielle Einflüsse der Actiniden auf die Biosphäre besser verstanden und vorhergesagt werden. Auf der anderen Seite wird auch aufgezeigt, dass die Actinidenchemie noch am Anfang einer äußerst interessanten Forschung steht. Laborexperimente können nur unter besonderen Sicherheitsvorkehrungen und damit nicht in jedem Labor durchgeführt werden. Gleichzeitig sind hochgenaue quantenchemische Berechnungen an Actiniden noch nicht routinemäßig möglich, erfahren aber stetig neue Entwicklungen. Durch den Vergleich der Berechnungen mit den Laborergebnissen konnte gezeigt werden, dass die verwendeten Methodenkombinationen, insbesondere die der Multireferenzberechnungen, hohes Potenzial für quantitative Berechnungen elektronischer, elektrischer und magnetischer Eigenschaften besitzen.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Zielstellung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Chemie der Actinide	5
2.1.1	Elektronenstruktur der Actinide	5
2.1.2	Herausforderungen für die Quantenchemie	7
2.2	Berechnung der elektronischen Struktur	8
2.2.1	Wellenfunktionsbasierte Methoden	9
2.2.2	Dichtefunktionaltheorie	24
2.2.3	Relativistische Quantenchemie	29
2.3	Realraumbindungsanalyse	32
2.3.1	QTAIM	33
2.3.2	IQA	36
2.3.3	Elektronendichte-Differenzen	37
2.3.4	Nicht-kovalente Wechselwirkungen	38
2.3.5	NPA	41
2.4	Angeregte Zustände und deren Systematik	43
2.4.1	Sphärische Symmetrie	43
2.4.2	Oktaedrische Symmetrie	46
2.5	Details der Berechnungen	48
3	Ergebnisse und Diskussion	53
3.1	Bindungsanalyse der Actinide mit (<i>S</i>)-PEBA	53
3.1.1	Strukturelle Analyse	53
3.1.2	Quantitative Bindungsanalyse	56
3.2	Die Kovalenz der Bindungen in $[M(\text{Salen})_2]$, $M = \text{Ce, Th-Pu}$	60
3.2.1	Strukturelle Analyse	60
3.2.2	Qualitative Bindungsanalyse	64
3.2.3	Quantitative Bindungsanalyse	69
3.2.4	Vergleich von U(IV), U(V), U(VI)	75

3.3	Multireferenzrechnungen angeregter Zustände der Actinide	77
3.3.1	Atomare Berechnungen	78
3.3.2	Oktaedrische Komplexe von Pa(IV) und U(IV)	82
3.3.3	Berechnung der elektronischen Spektren von $[\text{An}(\text{Salen})_2]$, An = Pa, U, Np, Pu	86
3.3.4	DMRG-Berechnungen der Komplexe $[\text{An}(\text{Salen})_2]$, An = Pa, U, Np, Pu	90
4	Zusammenfassung	99
	Literaturverzeichnis	i

1 Motivation und Zielstellung

Das Ziel dieser Arbeit war eine umfassende quantenchemische Analyse der Actinid-Ligand-Bindungen und der Kovalenz zwischen den vierwertigen Actiniden Th bis Pu und biologischen Modellsystemen. Darüber hinaus wurden mit Hilfe hochgenauer quantenchemischer Berechnungsmethoden die angeregten Zustände der Actinid-Ionen, kleinerer oktaedrischer Komplexe und der Salen-Komplexe berechnet und mit experimentellen Daten verglichen. Die Erkenntnisse dieser Arbeit tragen auf diese Weise zum einen zu einem besseren Grundverständnis der elektronischen Struktur der Actiniden bei. Weiterhin wird durch die erhaltenen Ergebnisse ein Beitrag zu einem tiefgreifenderen Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Actiniden und relevanten, natürlichen Komplexbildnern erhalten.

Bei Actiniden handelt es sich um die Elemente 90 bis 103 im Periodensystem der Elemente (PSE). Alle Isotope dieser Elemente sind radioaktiv und können beispielsweise durch Havarien in Kernkraftwerken, Kernwaffentests oder in einem Unfallszenario in einem Endlager für radioaktiven Abfall in die Umwelt freigesetzt werden. Neben ihren Schwermetalleigenschaften stellt besonders die hohe Radiotoxizität einiger Actinide ein großes Risiko für den Menschen und die Umwelt dar^[1]. Um die Mobilität dieser Radionuklide, sowie deren Einflüsse auf die Biosphäre beurteilen zu können, ist es wichtig die Wechselwirkungen zwischen Actiniden und Biomolekülen zu verstehen.

Die frühen Actinide Th bis Pu weisen eine hohe Anzahl an möglichen Oxidationszuständen auf^[2], deren jeweilige Stabilität von den Redoxbedingungen der chemischen Umgebung abhängt. Unter reduktiven Bedingungen, wie sie unter anderem in tiefeingeologischen Endlagern vorzufinden sind, ist für die Elemente Th bis Pu der vierwertige Oxidationszustand vorzufinden^[3]. Neben dieser natürlichen Relevanz besteht

der Vorteil an der vierwertigen Oxidationsstufe darin, dass eine möglichst lange Serie isostruktureller Verbindungen der frühen Actinide untersucht werden kann. Dies bietet daher eine gute Grundlage für einen systematischen Vergleich der Bindungseigenschaften dieser Actinide. Dies soll neue Erkenntnisse über die Kovalenz der Actinid-Ligand-Bindungen und insbesondere die Beteiligung der f-Orbitale an den Bindungen generieren.

Um die Wechselwirkungen zwischen den Actiniden Th bis Pu und natürlichen Komplexbildnern systematisch untersuchen zu können, werden aufgrund der komplexen Struktur von Biomolekülen molekulare Modellsysteme mit ähnlichen chemischen Umgebungen benötigt. Angelehnt an die ubiquitär vorkommenden und teils sehr komplexen Aminosäuren^[2], Huminsäuren (Abbauprodukte von biologischem Material) oder Peptide können Liganden mit N und O als koordinierende Atome verwendet werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Komplexbildner sind der Salen- und der (*S*)-PEBA-Ligand. Der Salen-Ligand ((*N,N'*)-Bis(salicyliden)-ethyldiamin) wird aufgrund einer leichten Synthese und einer großen strukturellen Variabilität als Ligand in industriellen, biologischen und medizinischen Bereichen verwendet^[4–9]. Weiterhin kommt er für Qualitätsanalysen von hochwertigen Berechnungsmethoden zum Einsatz^[10–13]. Bereits seit den 1970er Jahren existieren Publikationen von vierwertigen Th- und U-Komplexen mit Salen und gewissen Variationen^[14–16] im Actinid:Ligand-Verhältnis 1:1 und 1:2. Da der Ligand mit N und O sogar zwei verschiedene Donor-Atome zur Komplexierung besitzt, ist ein direkter Vergleich der Actinid–N- bzw. Actinid–O-Bindung möglich. Solche Analysen der chemischen Bindung oder quantenchemische Berechnungen wurden jedoch bisher nicht durchgeführt.

Der (*S*)-PEBA-Ligand ((*S,S*)-*N,N'*-Bis(1-phenylethyl)-benzamidinat) ist ein Vertreter der Amidinate und damit ein reiner N-Donor. Amidinate finden bspw. bei der Komplexierung von Lanthaniden für die Untersuchung katalytischer und materialwissenschaftlicher Eigenschaften breite Anwendung^[17], im Bereich der Actinid-Ligand-Bindungsanalyse existieren jedoch bisher keine Daten.

Die physikalische Beschreibung der chemischen Bindung ist nach wie vor ein stark diskutiertes Thema. Mittlerweile stehen zur Analyse und Quantifizierung der che-

mischen Bindung und der Kovalenz zwei große Felder zur Wahl: die Analyse basierend auf Orbitalen^[18–21] und auf der Elektronendichte^[22, 23]. Orbitale bilden die Grundlage der modernen Elektronenstrukturberechnung^[24] und sind daher ein Nebenprodukt jeder Berechnung. Diese lassen sich lokalisieren, wodurch die Kovalenz chemischer Bindungen analysiert werden kann. Da jedoch mehr als eine Methode der Lokalisierung existieren, welche sich in ihren Aussagen über die Kovalenz unterscheiden können, zeigt sich, dass diese Art der Bindungsanalyse sehr ambivalent ist. Die Elektronendichte ist im Gegensatz zu Orbitalen beobachtbar und intuitiv verständlich. Daher wurden hier viele Methoden entwickelt, durch die eine Visualisierung und Analyse der Topologie der Elektronendichte ermöglicht und ein aussagekräftiges Bild der chemischen Bindung erhalten wird. Die genannten Methoden fanden bisher im Rahmen der Actinidchemie nur sehr eingeschränkte Anwendung und ihre Tauglichkeit für diese soll in dieser Arbeit untersucht werden.

Durch die hohe Radiotoxizität der Actiniden (bis auf Th und U) ergeben sich technische Grenzen für experimentelle Untersuchungen. Zum einen sind aufwendige und teure Laboreinrichtungen notwendig und zum anderen sind zumeist nur geringe Probenmengen zugänglich. Neben diesen technischen Aspekten sind Bindungseigenschaften experimentell nur schwer zugänglich. Aus diesen Gründen spielt insbesondere die Quantenchemie eine wichtige Rolle um Erkenntnisse über die Chemie der Actiniden zu generieren. Die Actinide vereinen jedoch zwei große Herausforderungen der Quantenchemie: die quantitative Beschreibung der Elektronen-Wechselwirkungen sowie relativistische Effekte. Eine exakte Berechnung elektronischer, elektrischer und magnetischer Eigenschaften ist daher nicht immer möglich. In den letzten Jahren hat sich die Unterstützung der Laborexperimente durch Berechnungen durch eine methodische Weiterentwicklung extrem verbessert. Dies betrifft unter anderem die Berechnung angeregter Zustände und ihre Verwendung für die Simulation von elektronischen Spektren. Für ein generelles Verständnis der angeregten Zustände liegt ein Übergang von kleinen symmetrischen Systemen (z.B. Atome, oktaedrische Komplexe) hin zu organometallischen Komplexen nahe, um den Einfluss der chemischen Umgebung auf die Spektren beurteilen zu können.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel befasst sich mit den Rechenmethoden und Konzepten der Computerchemie, welche für die Berechnungen und die Analyse und damit das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig sind. Dies betrifft zu Beginn die Grundzüge der Hartree-Fock-Theorie, welche als Basis für sämtliche nachfolgende Methoden, d.h. Multikonfigurations- und Multireferenzmethoden, dient. Es folgen eine Einführung in die Dichtefunktionaltheorie und die relativistische Quantenchemie. Nach der Einführung in die Berechnung der Elektronenstruktur folgt die qualitative und quantitative Analyse der chemischen Bindung basierend auf der Elektronendichte. Im letzten Abschnitt wird eine gruppentheoretische Vorbetrachtung der angeregten Zustände der Actiniden durchgeführt, welche notwendig ist um elektronische Spektren verstehen zu können.

2.1 Chemie der Actinide

2.1.1 Elektronenstruktur der Actinide

Das chemische Verhalten der Elemente basiert auf ihrer Elektronenstruktur, so auch die Chemie der Actinide. Die (nicht-relativistische) Elektronenkonfiguration des jeweiligen Grundzustands der ersten Actinid-Hälfte (Th-Cm) ist in Tab. 2.1 zusammen mit den wichtigsten Oxidationszuständen erfasst. Das Wechselspiel zwischen den 7s-, 6d- und 5f-Schalen führt zu einer Vielfalt von Oxidationszuständen unter den frühen Actiniden, welche je nach Redoxbedingungen der chemischen Umgebung von +2 (Th bis Am) bis +7 (Np und Pu) reichen können. Th, Am und Cm liegen in Wasser zumeist in nur einem Oxidationszustand als Th^{4+} , Am^{3+} und Cm^{3+} vor^[2]. U, Np und Pu können (auch gleichzeitig) mehrere Oxidationszustände aufweisen und als An^{3+} , An^{4+} , AnO^+ oder AnO_2^{2+} beobachtet werden. Unter reduktiven

Tabelle 2.1: Überblick über die Elektronenkonfigurationen der Atome und vierwertigen Ionen von Th bis Cm und der Oxidationszustände^[1, 25]. Fett: stabilster; (), instabil; ?: vorhergesagt.

	M ⁰	M ⁴⁺	Oxidationszustände						
Th	[Rn]6d ² 7s ²	5f ⁰	2	(3)	4				
Pa	[Rn]5f ² 6d 7s ²	5f ¹	(2)	(3)	4	5			
U	[Rn]5f ³ 6d 7s ²	5f ²	2	3	4	5	6		
Np	[Rn]5f ⁴ 6d 7s ²	5f ³	2	3	4	5	6	7	
Pu	[Rn]5f ⁶ 7s ²	5f ⁴	2	3	4	5	6	7	8?
Am	[Rn]5f ⁷ 7s ²	5f ⁵	2	3	4	5	6	7?	
Cm	[Rn]5f ⁷ 6d 7s ²	5f ⁶		3	4	5?	6?		

Bedingungen liegen insbesondere die niedrigen Oxidationszustände vor. Teilweise sind diese jedoch nur in sehr engen Redox-Bereichen klar voneinander zu trennen. Im organischen Milieu können noch weitere Oxidationszustände erreicht werden. Die große Auswahl an Liganden mit ihren spezifischen Donor-Atomen, Zähnigkeiten, sterischen Ansprüchen etc. bietet hier die Möglichkeit eine definierte chemische Umgebung für die Actinide zu konstruieren und so gezielt einen Redoxzustand zu stabilisieren. Seit der Synthese des ersten organometallischen Actinid-Komplexes, Uranocen (Bis(cyclooctatetraenyl)-Uran), im Jahre 1968^[26] entwickelte sich dieses Gebiet stetig und in den 2010er Jahren wurden umfassende Reviews über Organo-Actinid-Komplexe veröffentlicht^[3, 25, 27–30].

Experimentelle Methoden zur Beleuchtung der Elektronenstruktur umfassen insbesondere optische, Röntgen- und Kernresonanzspektroskopie, welche Unterstützung von theoretischer Seite erfahren^[29]. Ein besonderer Aspekt der Analyse der Elektronenstruktur ist hier die Kovalenz zwischen den Actiniden und den Donor-Atomen der Liganden. Die 5f-Orbitale der Actiniden sind diffuser als die 4f-Orbitale der Lanthaniden. Dies kann auf den sog. *primogenen Effekt* zurückgeführt werden, wonach die 4f-Orbitale aufgrund fehlender radialer Knoten eine Kontraktion erfahren^[31, 32]. In Kombination mit der Expansion der f-Orbitale durch *relativistische Effekte* (Abschnitt 2.2.3), können die 5f-Orbitale der Actiniden einen großen Beitrag zur Bindung leisten. Inwiefern diese Bindungen kovalent sind und ob tatsächlich die f-Orbitale dafür verantwortlich sind, wurde in dieser Arbeit untersucht.

2.1.2 Herausforderungen für die Quantenchemie

Die quantenchemische Berechnung der elektronischen Struktur von Actiniden ist sehr komplex und daher nur mit hohem Aufwand durchführbar. Dies ist im Wesentlichen auf drei Gründe zurückzuführen: Elektronenkorrelation, relativistische Effekte und Systemgröße (Anzahl der Elektronen).

Als Elektronenkorrelation wird die Wechselwirkung der Elektronen untereinander bezeichnet. Ihre hochgenaue Berechnung ist für die korrekte Beantwortung chemischer Fragestellungen nötig, verlangt jedoch komplexe numerische Methoden, deren Rechenaufwand sehr stark mit der Systemgröße (also der Anzahl der Elektronen) ansteigen. An dieser Stelle muss daher immer ein Kompromiss zwischen der Größe des zu untersuchenden Systems und der Genauigkeit der Berechnung gefunden werden.

Die Geschwindigkeit des 1s-Elektrons in atomaren Einheiten* kann approximiert werden als $v_{1s} \approx Z$ mit der Kernladung Z . Für U ($Z = 92$) und mit der Lichtgeschwindigkeit $c \approx 137$ a.u. beträgt $v_{1s}(U) \approx 0.67c$, was einer relativistischen Zunahme der Elektronenmasse von 35 % entspricht. Die Berücksichtigung relativistischer Effekte ist für Berechnungen an Actiniden und ihren Verbindungen daher unbedingt notwendig. Auch hierfür existieren verschiedene Ansätze, die eine unterschiedliche Genauigkeit besitzen und deren praktische Verwendbarkeit von der Systemgröße abhängt.

Actinide besitzen die Ordnungszahlen 90 bis 103. Somit besitzen bereits die Atome allein mehr Elektronen als bspw. zwei Benzen-Moleküle. Diese Größe der Actiniden und ihrer Verbindungen schränkt das Angebot der Methoden zur hochgenauen Berücksichtigung der Elektronenkorrelation und der relativistischen Effekte in diesen molekularen Systemen stark ein. Welche Methoden nun existieren und welche davon sich für die Berechnung an Actinid-Systemen eignen, wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

*Das System der atomaren Einheiten dient zur einfacheren Darstellung der teilweise recht komplexen Gleichungen. Demnach gilt: $\hbar = m_e = 4\pi\epsilon_0 = e = a_0 = 1$

2.2 Berechnung der elektronischen Struktur

Die fundamentale Bewegungsgleichung, die die kleinsten Teilchen im Rahmen der Quantenmechanik beschreibt, ist die Schrödinger-Gleichung. In ihrer einfachsten (zeitunabhängigen) Form lautet diese:

$$\hat{\mathcal{H}}\Phi = E\Phi. \quad (2.1)$$

Hierbei ist $\hat{\mathcal{H}}$ der Hamilton-Operator, Φ die Wellenfunktion und E die (konstante) Gesamtenergie des untersuchten Systems. Generisch besteht $\hat{\mathcal{H}}$ aus den Operatoren für die kinetische Energie $\hat{\mathcal{T}}$ und die potentielle Energie $\hat{\mathcal{V}}$: $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}}$. Die Quantenchemie beschäftigt sich mit der quantenmechanischen Beschreibung von positiv geladenen Atomkernen und negativ geladenen Elektronen. Allgemein in atomaren Einheiten ist $\hat{\mathcal{H}}$ dann definiert als :

$$\hat{\mathcal{H}} = - \underbrace{\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{\mathcal{T}}_e} + - \underbrace{\sum_A \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2}_{\hat{\mathcal{T}}_K} + \underbrace{\sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{\mathcal{V}}_{ee}} - \underbrace{\sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{\mathcal{V}}_{eK}} + \underbrace{\sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}}_{\hat{\mathcal{V}}_{KK}} \quad (2.2)$$

mit den kinetischen Energien der Elektronen $\hat{\mathcal{T}}_e$ und der Kerne $\hat{\mathcal{T}}_K$ und verschiedenen potentiellen Energien: die Elektron-Elektron-Abstoßung $\hat{\mathcal{V}}_{ee}$, die Elektron-Kern-Anziehung $\hat{\mathcal{V}}_{eK}$ und die Kern-Kern-Abstoßung $\hat{\mathcal{V}}_{KK}$. Die Indizes i und j bezeichnen das i -te und j -te Elektron und A und B den A -ten und B -ten Kern mit der jeweiligen Kernladung Z_A und Z_B . Die Schrödinger-Gleichung ist mit diesem $\hat{\mathcal{H}}$ für mehr als zwei Teilchen nicht analytisch lösbar^[33]. Probleme bereiten hier insbesondere die verschiedenen Terme für die potentielle Energie. Einen wesentlichen Schritt zur Vereinfachung der Gleichung liefert die sogenannte Born-Oppenheimer-Näherung^[34], wonach die Kerne aufgrund ihrer viel größeren Masse gegenüber den Elektronen als in Ruhe befindlich aufgefasst werden können. Dadurch verschwindet $\hat{\mathcal{T}}_K$, $\hat{\mathcal{V}}_{KK}$ ist konstant und die Berechnung von $\hat{\mathcal{V}}_{eK}$ ist unproblematisch. Einelektronensysteme können mithilfe dieser Näherung nun analytisch gelöst werden. $\hat{\mathcal{V}}_{ee}$ bleibt weiterhin problematisch. An dieser Stelle ist es unausweichlich, numerische Methoden zu verwenden, die die Schrödinger-Gleichung näherungsweise lösen. Die populärsten Ansätze sind hierbei die Hartree-Fock-Methode^[35] und die Dichtefunktionaltheorie^[36].

2.2.1 Wellenfunktionsbasierte Methoden

Hartree-Fock-Methode

Die Hartree-Fock-Methode (im folgenden HF-Methode) ist in der Lage die Schrödinger-Gleichung im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung für beliebige Mehrelektronensysteme numerisch zu lösen und ist die Grundlage für die wellenfunktionsbasierten Methoden. Drei wegweisende Näherungen und Konzepte wurden in der HF-Methode verwendet^[37–39], welche im Folgenden näher beschrieben werden:

- Slater-Determinante als Ansatz für Φ
- Vereinfachung von $\hat{\mathcal{V}}_{ee}$ mithilfe des *mean field*-Ansatzes
- *self-consistent field*-Optimierung (SCF)

Die Wellenfunktion Φ eines N -Elektronensystems benötigt eine mathematisch explizite Form, mit der die Schrödinger-Gleichung gelöst werden kann. Die Idee, die der HF-Methode zugrunde liegt, ist die Anordnung von N voneinander unabhängigen Eielektronenwellenfunktionen ψ (sog. Orbitale) in Form einer Matrix, deren Determinante Φ beschreibt und für alle Fermionen (Teilchen mit halbzahligem Spin) gilt:

$$\Phi \approx \Psi(1, 2, \dots, N) = \left(\frac{1}{N!} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

Hierbei bezeichnet $\psi_x(n)$, dass Elektron n das x -te Spinorbital besetzt. Diese Form der Approximation wird als Slater-Determinante bezeichnet und berücksichtigt das Pauli-Prinzip^[40], wonach sich bei Austausch von Elektronen das Vorzeichen von Φ umkehrt.

Die nächste Näherung betrifft den Zwei-Elektronenoperator $\hat{\mathcal{V}}_{ee}$, welcher durch zwei effektive Ein-Elektronenoperatoren $\hat{\mathcal{J}}$ und $\hat{\mathcal{K}}$ ersetzt wird. Dies führt zu den Hartree-

Fock-Gleichungen:

$$\hat{f}(1)\psi_a(1) = \left[\hat{h}(1) + \sum_b \left(\hat{\mathcal{J}}_b(1) - \hat{\mathcal{K}}_b(1) \right) \right] \psi_a(1) = \epsilon_a \psi_a(1) \quad (2.4)$$

mit

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.5)$$

$$\hat{\mathcal{J}}_b(1)\psi_a(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_b^*(2) r_{12}^{-1} \psi_b(2) \right] \psi_a(1) \quad (2.6)$$

$$\hat{\mathcal{K}}_b(1)\psi_a(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_b^*(2) r_{12}^{-1} \psi_a(2) \right] \psi_b(1) \quad (2.7)$$

mit dem Fock-Operator $\hat{f}(1)$. Der Index 1 bezeichnet hierbei das betrachtete Elektron und 2 ein anderes, welche jeweils durch die Orbitale a und b beschrieben werden, wobei $\hat{h}(1)$ die kinetische Energie und elektrostatische Wechselwirkung mit den Kernen enthält. $\hat{\mathcal{J}}$ wird auch als Hartree-Potential bezeichnet und beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Elektron 1 und dem gemittelten elektrostatischen Feld aller Elektronen, in dem sich dieses Elektron befindet. Dies wird als *mean field*-Ansatz bezeichnet. $\hat{\mathcal{K}}$ hingegen beschreibt die Austauschwechselwirkung zwischen den beiden betrachteten Elektronen. Unter Zuhilfenahme des Variationsprinzips^[35] können diese Gleichungen nun gelöst werden.

Allerdings ist zu beachten, dass $\hat{\mathcal{J}}$ und $\hat{\mathcal{K}}$ die Orbitale $\psi(\mathbf{r})$ enthalten, wofür die Gleichungen überhaupt gelöst werden sollen, wodurch die Gleichungen nicht-linear sind und iterativ gelöst werden müssen. Physikalisch gesehen wird also ein initialer Satz von Orbitalen solange optimiert, bis diese ein konstantes elektrostatisches Feld ergeben, in dem sich die Elektronen bewegen, weswegen diese Optimierung der Orbitale auch als *self-consistent field* (SCF) bezeichnet wird. Das Variationsprinzip stellt sicher, dass jeder approximierte Satz von Orbitalen eine höhere Gesamtenergie besitzt als die wahre Wellenfunktion. Die beste Lösung des SCF-Verfahrens ist also die mit der geringsten Gesamtenergie.

Eine wesentliche Vereinfachung der HF-Methode wird durch die Einführung eines Basissatzes erreicht, wobei die Orbitale ψ durch eine Linearkombination von bekannten mathematischen Funktionen, den Atomorbitalen, beschrieben werden, was

als *linear combination of atomic orbitals*-Ansatz (LCAO) bezeichnet wird^[41, 42]:

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \sum_i c_{ai} \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

mit den (Atom-)Orbitalen ϕ mit entsprechenden Molekülorbital-Koeffizienten (MO) c_{ai} . Anstatt nun die Orbitale ψ selbst zu optimieren, werden die MO-Koeffizienten c_{ai} optimiert.

Die spezifische Wahl des Basissatzes hat einen wesentlichen Einfluss auf Genauigkeit und Rechenzeit der Berechnung. Die Güte eines Basissatzes ist insofern mit dem Variationsprinzip verknüpft, als dass ein größerer Basissatz für das gegebene Problem zu einer geringeren Energie des Grundzustands führt. Dies kann durch eine hohe Flexibilität, d.h. viele Funktionen $\phi_i(\mathbf{r})$, erreicht werden. Sehr populär ist die Wahl von Gauss-Funktionen^[43, 44], da diese numerisch besonders einfach zu bearbeiten sind. Gemäß ihrer Implementierung in TURBOMOLE^[45] werden die Basissätze mit einer, zwei, drei usw. Funktionen pro Orbital als SZ, (single zeta), DZ (double zeta), TZ (triple zeta) usw. bezeichnet. Eine weitere Verbesserung liefert das Hinzufügen von Polarisierungsfunktionen, welche die Flexibilität der Basissätze weiter erhöhen. Diese werden durch ein P in der Bezeichnung kenntlich gemacht, also DZP, TZVPP und so weiter. Eine weitere Basissatz-Klasse bilden die von Roos et al. entwickelten *Atomic Natural Orbital-Relativistic Core Correlated*-Basissätze, kurz ANO-RCC^[46]. Diese eignen sich für hochgenaue Berechnungen von angeregten Zuständen in Kombination mit relativistischen Effekten (vide infra).

Je nach molekularem System ist die HF-Methode in der Lage bis zu 99 % der elektronischen Gesamtenergie zu erfassen^[47]. Die Abweichung wird als Korrelationsenergie bezeichnet, da die HF-Methode durch den Produktansatz der Wellenfunktion und den *mean field*-Ansatz die Wechselwirkung (= Korrelation) der Elektronen untereinander nicht vollständig beschreibt. Durch diesen Fehler ist die Methode aber nicht in der Lage eine Reihe wichtiger Systeme quantitativ und teils auch nicht qualitativ korrekt zu beschreiben.

Die Elektronenkorrelation kann weiter unterteilt werden in dynamische und statische Korrelation^[48]. Die Abgrenzung ist streng genommen nur qualitativ, hilft jedoch in der Klassifizierung der folgenden Berechnungsmethoden. Statische Korrelation liegt vor, wenn die Wellenfunktion nur durch die Berücksichtigung mehrerer Slater-

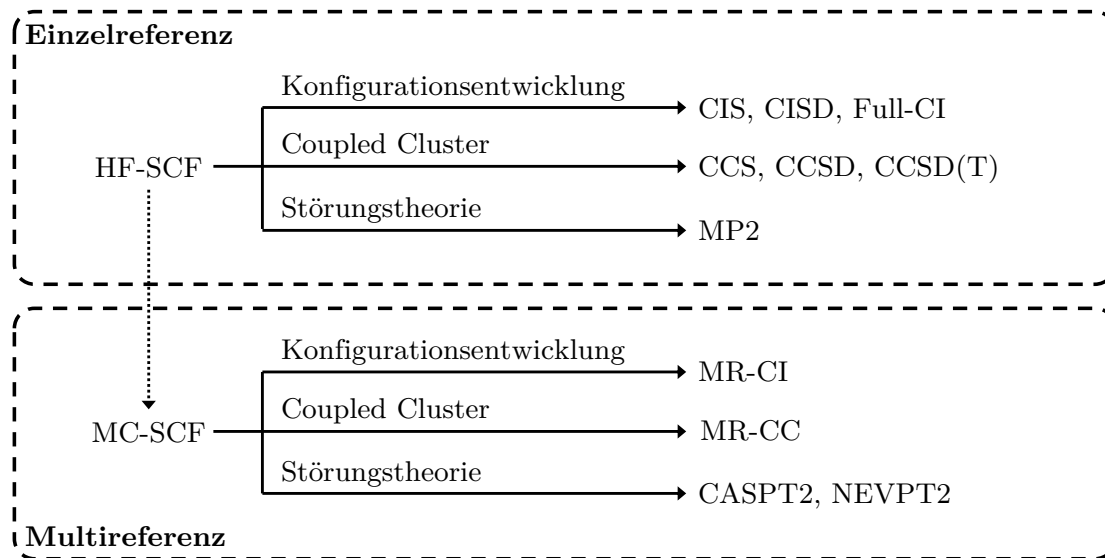


Abb. 2.1: Zusammenfassung der wichtigsten post-HF-Methoden. Methoden basierend auf Störungstheorie, Konfigurationsentwicklung und Coupled-Cluster berücksichtigen die dynamische Korrelation. MCSCF-Methoden berücksichtigen die statische Korrelation. Diese Grafik dient als Leitfaden für die folgenden Abschnitte.

Determinanten qualitativ korrekt beschrieben werden kann. Dies ist der Fall für Systeme mit entarteten Valenzorbitalen und damit ungepaarten Elektronen, bspw. Verbindungen mit Übergangsmetallen oder f-Elementen sowie Diradikale wie CH_2 . Dynamische Korrelation findet sich in Systemen, in denen sich Elektronen räumlich nahekomen und ist für eine quantitativ korrekte Beschreibung der Elektronenstruktur fast immer notwendig.

Mit diesen Problemen befassen sich diverse weitere Methoden, welche als post-HF-Methoden bezeichnet werden, da sie auf der HF-Methode aufbauen^[48]. Die wichtigsten Methoden sind in Abb. 2.1 zusammengefasst. Die statische Korrelation wird über *Multikonfigurations-SCF*-Methoden (MCSCF) berücksichtigt, welche für die oben genannten Fälle (Metallkomplexe, Diradikale) eine qualitativ korrekte Beschreibung der Wellenfunktion liefern. Die dynamische Korrelation kann auf verschiedene Arten berücksichtigt werden. Am populärsten sind *Konfigurationsentwicklung*, *Coupled Cluster* und *Störungstheorie*, aus denen wiederum verschiedene spezielle Methoden abgeleitet werden können. Diese liefern eine quantitative Beschreibung der Wellenfunktion und können weiter unterteilt werden in *Einzelreferenzmethoden*, so-

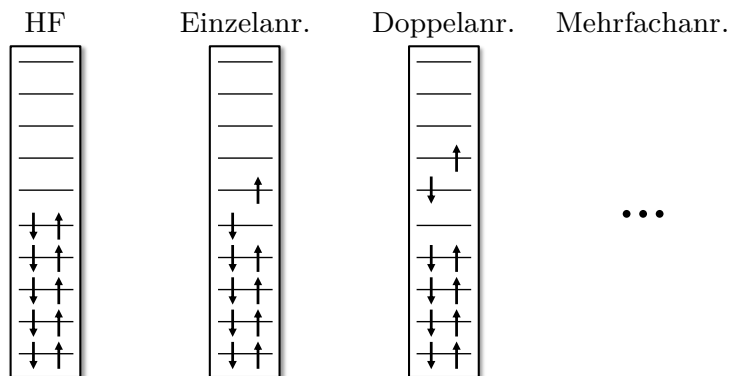


Abb. 2.2: Ausgehend von den Molekülorbitalen (Konfiguration) einer HF-Berechnung (links) werden Einzel-, Doppel-Anregungen usw. konstruiert. Für die Full-CI-Methode werden alle möglichen Anregungen berücksichtigt.

fern diese auf eine HF-Berechnung folgen, und *Multireferenzmethoden*, sofern eine MCSCF-Wellenfunktion als Grundlage dient. Eine detaillierte Erläuterung der eben genannten Methoden und Begriffe erfolgt in den kommenden Abschnitten.

Konfigurationsentwicklung und Coupled Cluster

Eine natürliche Weiterentwicklung der HF-Methode betrifft die sogenannte Konfigurationsentwicklung (eng. *Configuration Interaction*, CI)^[49] und ist in Abb. 2.2 sinnhaft dargestellt. Die Molekülorbitale (genauer die MO-Koeffizienten) einer erfolgreich durchgeführten HF-Berechnung dienen als Referenz für die Entwicklung „angeregter“ Elektronenkonfigurationen, die je nach Anzahl der angeregten Elektronen klassifiziert werden können. Werden ausschließlich Einzelanregungen berücksichtigt, wird dies als CIS (*CI with singles*) bezeichnet, mit Einzel- und Doppelanregungen als CISD (*CI with singles and doubles*), usw. bis hin zur Berücksichtigung aller möglichen Konfigurationen, was als *Full CI* bezeichnet wird.

Mathematisch lässt sich die Wellenfunktion Φ darstellen als:

$$\Phi \approx \Psi_{\text{HF}} + \sum_i C_i^{\text{S}} \Psi_i^{\text{S}} + \sum_j C_j^{\text{D}} \Psi_j^{\text{D}} + \dots \quad (2.9)$$

Durch Anwenden des Variationsprinzips können die CI-Koeffizienten C_i^{S} , C_j^{D} usw. optimiert und somit die Korrelationsenergie berechnet werden. Die Full-CI-Wellen-

funktion stellt die exakte Lösung für einen gegebenen Basissatz dar. Wäre der Basissatz unendlich groß, wäre die Schrödinger-Gleichung exakt gelöst, was jedoch technisch natürlich nicht möglich ist. Da weiterhin der Rechenaufwand von Full-CI faktoriell mit der Systemgröße wächst, ist die Durchführung nur für kleine Moleküle und Atome überhaupt möglich und dient daher eher als Referenz für weniger aufwendige (und weniger genaue) Methoden^[50]. Die CIS-Methode besitzt weiterhin eine gewisse Popularität in der Berechnung angeregter Zustände^[51], z.B. für die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS). CISD, CISDT (*with triples*) usw. werden mittlerweile jedoch nicht mehr verwendet. Dies liegt unter anderem an der fehlenden *Größenkonsistenz* der Methode, was bedeutet, dass die Energie zweier unendlich weit entfernter (nicht-wechselwirkender) Systeme, A und B, nicht identisch ist mit der Summe der Energien der einzelnen Systeme: $E(A + B) \neq E(A) + E(B)$, wobei Full-CI diesen Fehler nicht besitzt^[35].

Ein anderer weit verbreiteter Ansatz mit der geforderten Größenkonsistenz ist die *Coupled Cluster*-Methode (CC), welche für die Wellenfunktion statt einer Linearkombination der Elektronenkonfigurationen einen exponentiellen Ansatz wählt^[52–54]:

$$\Phi \approx e^{\hat{T}} \Psi_0 = e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots)} \Psi_0 \quad (2.10)$$

Hierbei bezeichnet \hat{T} den *Anregungsoperator*, der im Grunde wie für die CI-Methoden angeregte Elektronenkonfigurationen einbezieht. Analog zu CI kann eine Hierarchie von CC-Methoden erstellt werden, welche sich nach der Definition von \hat{T} unterscheiden: $\hat{T} = \hat{T}_1 \rightarrow \text{CCS}$; $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \rightarrow \text{CCSD}$ usw., wobei S, D,... die selbe Bedeutung wie für die CI-Methoden besitzen. Die Familie der CC-Methoden ist für die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation in chemischen Systemen stark verbreitet^[54]. Als „Goldstandard“ der Quantenchemie mit einem Fehler unter $1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ wird zur Zeit die CCSD(T)-Methode bezeichnet, wobei die Dreifachanregungen störungstheoretisch (vgl. unten) berücksichtigt werden.

Störungstheorie

Die Störungstheorie beruht auf dem Ansatz, ein nicht-lösbares Problem in ein bereits gelöstes Problem und eine Störung aufzuteilen, wobei der Anteil der Störung sehr viel kleiner ist als der des „ungestörten“ Problems^[55]. Demnach kann der Hamilton-

Operator $\hat{\mathcal{H}}$ des Problems zerlegt werden:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{\mathcal{H}}' \quad (2.11)$$

in den ungestörten Operator $\hat{\mathcal{H}}_0$ und den Stör-Operator $\hat{\mathcal{H}}'$, wobei

$$\hat{\mathcal{H}}_0 \Phi_0 = E_0 \Phi_0 \quad (2.12)$$

als gelöst angenommen wird und so die ungestörte Energie E_0 und Wellenfunktion Φ_0 zugrundeliegen. Der Parameter λ steuert den Übergang vom ungestörten System ($\lambda = 0$) hin zum vollständig gestörten System ($\lambda = 1$). Wenn der Hamilton-Operator von λ abhängig ist, so sind es auch die wahre Energie E und Wellenfunktion Φ des Systems. Diese können nach λ in einer Taylor-Reihe entwickelt werden:

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (2.13)$$

$$\Phi = \Phi^{(0)} + \lambda \Phi^{(1)} + \lambda^2 \Phi^{(2)} + \dots \quad (2.14)$$

wobei $E^{(1)}$ und $\Phi^{(1)}$, $E^{(2)}$ und $\Phi^{(2)}$ die Korrekturen erster, zweiter,... Ordnung der Referenzen E_0 und Φ_0 sind. An dieser Stelle soll jedoch nicht weiter auf die Herleitung für Ausdrücke dieser Terme eingegangen werden, wofür stattdessen auf die Literatur verwiesen wird^[35, 55]. Die grundlegende Frage, die sich zur direkten Anwendung dieser Theorie stellt, ist die Definition der ungestörten Größen $\hat{\mathcal{H}}_0$, E_0 und Φ_0 .

Im Hinblick auf atomare und molekulare Berechnungen wandten Møller und Plesset diese Störungstheorie auf die HF-Methode an^[56] mit (vgl. Gl. (2.4))

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_i^N \hat{f}(i) \quad (2.15)$$

$$E_0 = \sum_i^N \epsilon_i \quad (2.16)$$

und der entsprechenden HF-Wellenfunktion als Φ_0 . Werden die Taylor-Reihen in den Gln. (2.13) und (2.14) nach dem n -ten Glied abgebrochen, ergibt dies die entspre-

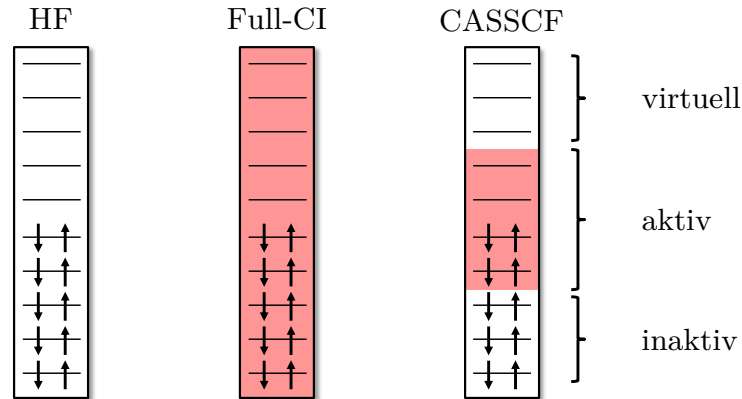


Abb. 2.3: Vergleich von HF, Full-CI und CASSCF. In HF werden die MO-Koeffizienten optimiert und nur eine Konfiguration berücksichtigt. In Full-CI werden die CI-Koeffizienten aller Konfigurationen aller Orbitale (rot) optimiert ohne Optimierung der MO-Koeffizienten. In CASSCF werden die CI-Koeffizienten aller Konfigurationen aus ausgewählten (aktiven) Orbitalen sowie die MO-Koeffizienten aller Orbitale (inaktiv, aktiv und virtuell) optimiert.

chende MP_n -Methode, wobei MP2, also die Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung, die populärste darstellt. Sie wird vielerorts eingesetzt und liefert quantitativ korrekte Ergebnisse, sofern die HF-Wellenfunktion eine qualitativ korrekte Referenz darstellt^[35, 48].

Complete Active Space SCF-Methode

Für die Berücksichtigung der statischen Korrelation wurden sogenannte Multikonfigurations-SCF-Methoden (MCSCF) entwickelt, welche mehrere Konfigurationen bereits in der SCF-Berechnung berücksichtigen^[57–60]. Hier werden im Wesentlichen die Konfigurationen ausgewählt, welche voraussichtlich für die qualitativ korrekte Beschreibung der Wellenfunktion nötig sind, und anschließend in einer Berechnung iterativ die MO-Koeffizienten aus Gl. (2.8) und die CI-Koeffizienten aus Gl. (2.9) optimiert. Die populärste unter den MCSCF-Methoden ist die von Roos et al. entwickelte *Complete Active-Space Self-Consistent Field*-Methode (CASSCF)^[61–63]. Hierbei wird ein Satz von Orbitalen ausgewählt (*aktiver Raum*, CAS) und ausschließlich für diese alle möglichen Konfigurationen (Full-CI) berücksichtigt. Die Besetzungen der übrigen inaktiven (doppelt besetzten) und virtuellen (unbesetzten) Orbitale wer-

den nicht variiert. Die CASSCF-Methode ist mittlerweile zum effektiven Standard für die Elektronenstrukturberechnung von Grund- und angeregten Zuständen von Systemen mit statischer Korrelation geworden und wird auch in dieser Arbeit verwendet. Eine schematische Darstellung findet sich in Abb. 2.3. Die Nomenklatur für CASSCF-Berechnungen ist allgemein CAS- (xe,yo) -SCF, wobei x die Anzahl der Elektronen (e) und y die Anzahl der Orbitale (o) darstellen.

Die Schwierigkeit in der Anwendung dieser Methode im Gegensatz zur HF-Methode oder den CI- und CC-Methoden liegt in der Ermittlung der aktiven Orbitale. Die Methode skaliert durch die Berücksichtigung aller Konfigurationen weiterhin faktoriell mit der Größe des aktiven Raums, wodurch aktuell die maximale technisch umsetzbare Größe bei (18e,18o) liegt. Je nach System ist diese Limitierung schnell erreicht. Bspw. empfiehlt Roos^[64] für Actinide die grundlegende Berücksichtigung der 5f-, 6d-, 7s-, und wenn möglich auch 7p-Orbitale. Dies sind bereits 16 Orbitale, welche für die späteren Actinide auch mit einer moderaten Zahl an Elektronen gefüllt sind. Kommen nun noch Ligandenorbitale hinzu, wobei sich erfahrungsgemäß die Wahl von π - und deren korrespondierenden π^* -Orbitalen anbietet, wird das Limit von (18e,18o) für eine CASSCF-Berechnung schnell erreicht. Daher ist entweder mit möglicherweise zu kleinen aktiven Räumen zu arbeiten oder alternative Verfahren wie RASSCF^[65, 66] (*Restricted Active Space SCF*) und GASSCF (*Generalized Active Space SCF*)^[11, 67] zu verwenden, welche durch gezielte Einschränkung bestimmter Konfigurationen größere aktive Räume zulassen und die Auswahl potentiell wichtiger Orbitale vereinfachen. Auch wenn der Rechenaufwand der beiden Methoden weniger mit der Systemgröße skaliert als für CASSCF, konvergieren diese schlechter, was wiederum die Rechenzeit verlängert. Es ist jedoch möglich, einen ersten Eindruck über das chemische System zu gewinnen und so eine gezielte Vorauswahl von Orbitalen für eine anschließende CASSCF-Berechnung zu treffen.

Für die Berechnung angeregter Zustände können die MO-Koeffizienten für jeden Zustand separat optimiert werden, was als *state-specific* CASSCF bezeichnet wird. Hierbei kann es jedoch zu dem Problem kommen, dass während der Optimierung Zustände mit ähnlicher Energie ihre energetische Reihenfolge wechseln (*root flipping*^[59]). Um dies zu vermeiden, wurde die sogenannte *state-averaged*-Methode entwickelt, wobei die Energie aller betrachteten Zustände für die Optimierung gemittelt wird und daraus ein gemeinsamer Satz an MO-Koeffizienten berechnet wird^[68]. Die

Zustände unterscheiden sich daher nur in den CI-Koeffizienten.

DMRG-Methode

Eine aktuelle Alternative zu CASSCF ist die *Density-Matrix Renormalization Group*-Methode (DMRG)^[69–73]. Sie beruht auf der Optimierung eines iterativ wachsenden Parameterraums und ist theoretisch in der Lage die Genauigkeit von Full-CI zu erreichen. Hierfür ist es notwendig, die Wellenfunktion in die Form der *Matrix-Produkt Zustände* (MPS)^[74, 75] zu bringen, was exakt möglich ist:

$$\Phi = \Psi_{\text{HF}} + \sum_i C_i^{\text{S}} \Psi_i^{\text{S}} + \sum_j C_j^{\text{D}} \Psi_j^{\text{D}} + \dots \quad (2.17)$$

$$= \sum_{n_1, n_2, \dots} C^{n_1, n_2, \dots, n_l} \underbrace{|n_1, n_2, \dots, n_l\rangle}_{\text{ONV}} \quad (2.18)$$

$$= \sum_{n_1, n_2, \dots} M^{n_1} M^{n_2} \dots M^{n_l} |n_1, n_2, \dots, n_l\rangle \quad (2.19)$$

Die Full-CI-Wellenfunktion Φ kann also als Linearkombination aller *Occupation number vectors* (ONV) mit entsprechendem Tensor C als Vorfaktor transformiert werden. Der Vorfaktor wiederum kann in ein Produkt von Matrizen M zerlegt werden, welche auch zum Namen der MPS führen. Ein ONV repräsentiert die Besetzung der Orbitale n_i in Vektorform, z.B. wäre die HF-Konfiguration in Abb. 2.3 demnach $|2, 2, 2, 2, 2, 0, 0, 0, 0, 0\rangle$. Der Vorfaktor bzw. das Matrix-Produkt bestimmt dann die Gewichtung des ONV in der Wellenfunktion. Diese Wellenfunktion kann nun ebenfalls variationell optimiert werden. Anstatt aber wie bei den CI-Methoden eine explizite Vorauswahl an Konfigurationen zu treffen, deren Wichtungsfaktoren optimiert werden, erfolgt dies im DMRG-Algorithmus iterativ. In Abb. 2.4 ist der Algorithmus skizziert.

Zu Beginn werden ein kleiner Systemblock und ein für eine Optimierung zu großer Umgebungsblock erstellt. Es wird nun der Systemblock energetisch optimiert. Daraufhin wird der Systemblock auf Kosten des Umgebungsblocks erweitert (Schritt 1 in Abb. 2.4). Der gewachsene Systemblock wird nun erneut optimiert. Dies geht solange, bis der Systemblock alle Sites umfasst.

Zwei Punkte fallen jedoch auf. Zum einen wächst der Zustandsraum des Systemblocks wie Full CI faktoriell. Da jedes Orbital vier mögliche Zustände besitzt (un-

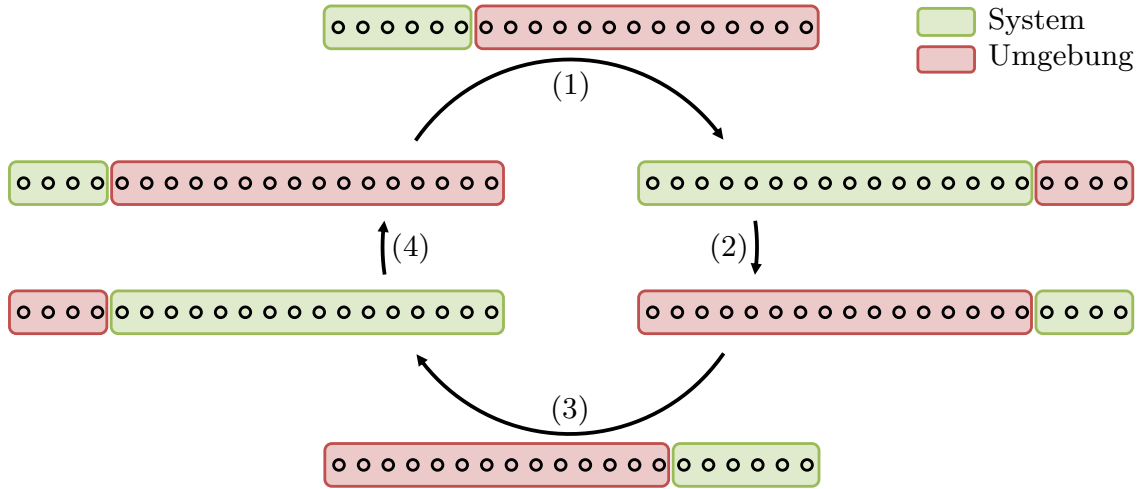


Abb. 2.4: Sweep-Algorithmus für DMRG. Jeder Kreis (sog. *site*) entspricht einem Orbital. Der Systemblock (grün) wächst auf Kosten des Umgebungsblocks (rot) solange, bis der Umgebungsblock klein genug ist (1). Der Systemblock wird nun zur Umgebung und umgekehrt (2). Der neue Systemblock wächst nun in die andere Richtung (3), bis der Sweep beendet ist. Für den nächsten Sweep tauschen die Rollen erneut (4).

besetzt, doppelt besetzt, einfach besetzt mit Spin-Up- oder Spin-Down-Elektron), vervierfacht sich die Zahl der Zustände im Systemblock mit jedem hinzugekommenen Orbital, was die Berechnung großer Systeme unhandlich oder sogar unmöglich macht. Zum anderen kann nicht sichergestellt sein, dass am Ende die Wellenfunktion tatsächlich konvergiert ist, da der Umgebungsblock zu keinem Zeitpunkt optimiert wurde.

Das erste Problem kann so gelöst werden, dass zwar der Systemblock mehr und mehr Orbitale beinhaltet, aber dafür die Zahl der berücksichtigten Zustände begrenzt wird. Dies wird als *Renormierung* bezeichnet. Dadurch wird die faktorielle auf eine polynomielle Skalierung reduziert. Das zweite Problem, also die vermeintlich schlechte Wahl des Umgebungsblocks, kann dadurch gelöst werden, dass die Optimierung nicht endet, wenn der Systemblock maximal groß wird. Stattdessen wächst der Systemblock nur soweit, dass der Umgebungsblock klein genug ist, um selbst optimiert zu werden. Dann wechseln die Rollen von System- und Umgebungsblock (Schritt 2 in Abb. 2.4) und für den neuen Systemblock steht eine bessere Beschreibung der Umgebung zur Verfügung. Der Algorithmus (optimieren-vergrößern-

renormieren) verläuft nun in die andere Richtung (Schritt 3 in Abb. 2.4), bis die ursprünglichen Blockgrößen erreicht sind. Dieses Vergrößern des Systems von links nach rechts und zurück wird als *Sweep* bezeichnet und kann bei Bedarf wiederholt werden (Schritt 4 in Abb. 2.4).

Dies soll am Beispiel von O_2 verdeutlicht werden, wobei der aktive Raum aus den Molekülorbitalen bestehen, welche aus den sechs 2p-Orbitalen gebildet werden und insgesamt mit acht Elektronen besetzt sind, wobei zwei davon ungepaart sind. Dies sind die Orbitale σ , σ^* , π_x , π_y , π_x^* , π_y^* . Eine vorangegangene HF-Berechnung liefert einen guten Startpunkt für die DMRG-Iterationen. Damit kann nun ein Systemblock (σ , σ^*) erstellt werden und die übrigen Orbitale bilden die Umgebung (π_x , π_y , π_x^* , π_y^*). Nacheinander wird der Systemblock optimiert und um je ein Orbital erweitert, bis die Umgebung aus (π_x^* , π_y^*) besteht. Dieser wird zum neuen Systemblock, entsprechend (σ , σ^* , π_x , π_y) zur Umgebung und es geht zurück, bis der Startpunkt erreicht und damit der Sweep beendet ist.

Es ergeben sich für die Einstellung der Konvergenz der Wellenfunktion somit (neben anderen^[76]) zwei Möglichkeiten: die Anzahl der Sweeps n_{sweep} und die maximale Anzahl der Zustände m_{state} im Systemblock. Beide erlauben in Kombination eine stufenlose Variation der Konvergenz bis hin zur Full CI-Wellenfunktion.

Die DMRG-Berechnung kann nun als Ersatz der Full-CI-Berechnung im Rahmen der CASSCF-Berechnung dienen, d.h. es kann eine Untermenge an Orbitalen erstellt werden, für die per DMRG die Multikonfigurationsberechnung durchgeführt wird und weiterhin die MO-Koeffizienten iterativ optimiert werden. Dies wird als DMRG-SCF-Methode bezeichnet^[77–79] und erlaubt durch das polynomielle Wachstum (im Gegensatz zum faktoriellen Wachstum von CASSCF) eine Größe des aktiven Raums jenseits (18e,18o). Bspw. verwendeten Kurashige und Yanai für energetische Untersuchungen an $[Cu_2O_2]^{2+}$ einen aktiven Raum der Größe (32e,62o)^[80]. Für quasi-eindimensionale Moleküle (Polyene, H_2 -Ketten) konnten sogar aktive Räume der Größe (100e,100o) erfolgreich verwendet werden^[81].

Quantifizierung des Multireferenzcharakters und Beurteilung des aktiven Raums

Wie bereits erwähnt bietet die HF-Methode eine qualitativ richtige Wellenfunktion, sofern diese durch eine Slater-Determinante beschrieben werden kann. Dies betrifft im Wesentlichen Moleküle nahe des strukturellen Gleichgewichts mit ausschließlich gepaarten Elektronen und im elektronischen Grundzustand, bspw. die meisten organischen Moleküle. Solche Systeme besitzen *Einzelreferenzcharakter*. Ist jedoch statische Korrelation vorhanden (Übergangsmetalle, f-Elemente, Diradikale, angeregte Zustände), müssen entsprechend CASSCF oder DMRG-SCF verwendet werden; die Systeme besitzen also *Multireferenzcharakter*. Nun ist die Grenze zwischen Einzel- und Multireferenzcharakter fließend und es bedarf einer objektiven Einschätzung des Charakters, wofür verschiedene Kennzahlen entwickelt wurden. Beispiele sind der T_1 -Wert^[82], der aus CC-Berechnungen abgeleitet wird oder die Besetzungszahlen sog. natürlicher Orbitale^[83, 84], welche aus den HF-Molekülorbitalen berechnet werden können.

Eine von Stein et al. vorgeschlagene Quantifizierung basiert auf der Berechnung der Einzelorbital-Entropie^[85] aus einer DMRG-Berechnung. Diese Kennzahl ist definiert als^[86]:

$$Z_{s(1)} = \frac{1}{L \ln 4} \sum_i^L s_i(1) \quad (2.20)$$

Hierbei bezeichnet L die Anzahl der Orbitale aus dem aktivem Raum einer erfolgten DMRG-Berechnung, die zur Berechnung von $Z_{s(1)}$ verwendet wurden und $s_i(1)$ die Entropie des i -ten Orbitals. Diese Entropie kann beschrieben werden als die Menge des Informationsaustauschs des Orbitals i mit den restlichen Orbitalen des aktiven Raums und ist definiert als

$$s_i(1) = - \sum_{\alpha=1}^4 \omega_{\alpha,i} \ln \omega_{\alpha,i} \quad (2.21)$$

mit $\omega_{\alpha,i}$ als den Eigenwerten der Einorbital-reduzierten Dichtematrix (siehe Ref. [87] für eine Einführung in Dichtematrizen). Die Summe läuft über die vier möglichen Zustände des Orbitals (unbesetzt, doppelt besetzt, einfach besetzt mit α - oder

β -Elektron). Die maximale Entropie liegt vor, wenn diese vier Zustände gleich gewichtet (also gleich wahrscheinlich) sind, wodurch $\omega_{\alpha,i} = 0.25$ gilt und $s_i(1) = \ln 4$. Dies wurde in der Definition von $Z_{s(1)}$ berücksichtigt um die Kennzahl auf das Intervall $[0, 1]$ zu normieren, wobei $Z_{s(1)} = 0$ puren Einzelreferenzcharakter anzeigt und $Z_{s(1)} = 1$ auf maximalen Multireferenzcharakter hindeutet. Für einen Wert $0 < Z \lesssim 0.1$ kann davon ausgegangen werden, dass die HF-Methode eine ausreichend gute Beschreibung für die Wellenfunktion liefert, für $0.2 \lesssim Z < 1$ werden CASSCF und DMRG empfohlen.

Eine weitere Kennzahl neben $Z_{s(1)}$ und $s(1)$ ist die Menge der Information, welche zwischen zwei spezifischen Orbitalen i und j ausgetauscht wird, bezeichnet als *mutual information* I_{ij} und ist definiert als^[88]:

$$I_{ij} = \frac{1}{2} [s_i(1) + s_j(1) - s_{ij}(2)] (1 - \delta_{ij}) \quad (2.22)$$

Es werden also die Einorbital-Entropien der Orbitale 1 und 2 benötigt und die Zweiorbital-Entropie

$$s_{ij}(2) = - \sum_{\alpha=1}^{16} \omega_{\alpha,ij} \ln \omega_{\alpha,ij} \quad (2.23)$$

mit den Eigenwerten $\omega_{\alpha,ij}$ der Zweiorbital-reduzierten Dichtematrix, wobei die Summe über alle $4 \cdot 4 = 16$ Besetzungsmöglichkeiten der zwei Orbitale i und j läuft.

Die Kennzahlen $s_i(1)$ und I_{ij} bieten Auskunft über die statische Korrelation im System und welche Orbitale dafür verantwortlich sind. Dies kann anschaulich in einem *Entanglement-Diagramm*^[10, 89] visualisiert werden und ist für das oben bereits genannte Beispiel von O_2 in Abb. 2.5 gezeigt. Nun wird jedoch nicht der Grundzustand sondern der erste angeregte Zustand angenommen, wobei die beiden ungepaarten Elektronen nun ein Elektronenpaar bilden und damit das System ein Singulett ist. Nach einer erfolgten DMRG-Berechnung können die Kennzahlen extrahiert werden. Für das Diagramm werden die Valenz-Orbitale σ , σ^* , π_x , π_y , π_x^* , π_y^* , aus denen der aktive Raum besteht und die mit acht Elektronen besetzt sind, kreisförmig angeordnet. Die Kennzahlen $s(1)$ und I_{ij} werden hierbei durch Kreise bzw. Linien zwischen den Kreisen dargestellt. Je größer die Kreise bzw. je dicker die Linien sind, desto stärker sind die jeweiligen Orbitale für die statische Korrelation verantwortlich. In

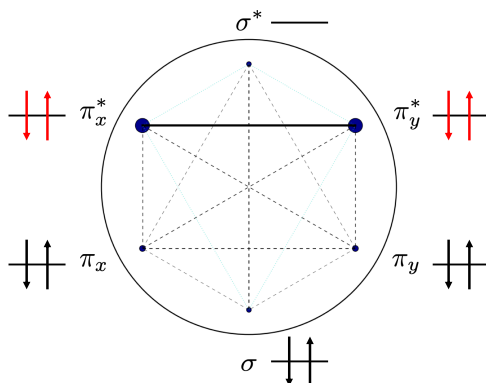


Abb. 2.5: Entanglement-Diagramm von O_2 im niedrigsten Singulett-Zustand. Die Ein-Orbital-Entropien (Kreise) und Mutual Information (Linien) sind für die π^* -Orbitale besonders groß (große Kreise, dicke Linien). Die beiden Konfigurationen, wo entweder π_x^* oder π_y^* doppelt besetzt ist (rot), sind in der DMRG-Wellenfunktion also gleich stark gewichtet und somit für die statische Korrelation im System verantwortlich.

diesem Fall sind es die beiden π^* -Orbitale, welche jeweils durch ihre energetische Entartung mit dem Elektronenpaar besetzt sein können. Diese Orbitale und die sich daraus ergebenden Konfigurationen, in denen entweder π_x^* oder π_y^* doppelt besetzt sind, müssen also in einer CASSCF- oder DMRG-Berechnung berücksichtigt werden. Da eine HF-Wellenfunktion nur eine der beiden Konfigurationen beschreiben kann, wäre sie qualitativ falsch.

Diese Diagramme eignen sich darüber hinaus direkt für eine objektive Vorauswahl der Orbitale für einen aktiven Raum und damit eine anschließende CASSCF- oder DMRG-Berechnung. Wenn also der aktive Raum eines Moleküls nicht eindeutig festgelegt werden kann und die Berücksichtigung aller sinnvollen Orbitale zu einem zu großen Rechenaufwand führt (wie für organische Actinid-Komplexe), kann stattdessen eine qualitativ einfache DMRG-Berechnung (n_{sweep} und m_{state} klein) mit einem erweiterten aktiven Raum durchgeführt werden. Dann wird anhand eines Entanglement-Diagramms der aktive Raum so eingegrenzt, dass nur Orbitale mit großem Einfluss auf die statische Korrelation (wie hier π_x^* und π_y^* für O_2) vorkommen. Mit diesem kleinerem aktiven Raum kann dann eine CASSCF- oder eine genauere DMRG-Berechnung gestartet werden. Dieses Prozedere konnte bereits automatisiert werden^[10] und ist bspw. im Programm AUTOCAS implementiert^[90].

Berücksichtigung der dynamischen Korrelation für CASSCF- und DMRG-Wellenfunktionen

Die Methodenfamilien CI, CC und Störungstheorie stützten sich in der Form, wie sie oben eingeführt wurden, auf die HF-Wellenfunktion, sind also Einzelreferenzmethoden. Darüber hinaus können diese jedoch auch auf CASSCF- oder DMRG-Wellenfunktionen angewendet werden und werden daher als Multireferenzmethoden (MR) bezeichnet. Aus den CI- und CC-Methoden werden folglich MR-CI^[49, 91, 92] und MR-CC^[53, 93].

Ebenso wurden störungstheoretische Multireferenz-Ansätze entwickelt, wobei hier verschiedene Versionen des ungestörten Hamilton-Operators $\hat{\mathcal{H}}_0$ existieren^[94, 95], auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. Für die CASPT2-Methode (*2nd-order Complete Active Space Perturbation Theory*)^[96–99] ist $\hat{\mathcal{H}}_0$ analog zu der MP-Theorie definiert. CASPT2 ist vergleichsweise schnell und liefert verlässliche Ergebnisse für Grund- und angeregte Zustände^[59] und ist im Programm OPENMOLCAS implementiert, welches in dieser Arbeit verwendet wird. Eine Alternative stellt die NEVPT2-Methode (*N-electron valence 2nd order perturbation theory*)^[100, 101] dar, wobei Zwei-Elektronen-Wechselwirkungen in $\hat{\mathcal{H}}_0$ berücksichtigt werden^[95]. Diese Methode wird im Programm ORCA verwendet, welches ebenfalls zum Einsatz kommt.

2.2.2 Dichtefunktionaltheorie

Die Wellenfunktion, welche für N Elektronen $3N$ Raumkoordinaten und N Spinkoordinaten besitzt, enthält sämtliche Informationen über das System. Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) beruht hingegen auf der Idee, dass viele Informationen redundant sind und die Elektronendichte mit ihren drei Raumkoordinaten zur Beschreibung des elektronischen Grundzustands ausreicht. Die Gesamtenergie E als zentrale Größe kann ausgedrückt werden als ein Funktional der Elektronendichte:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.24)$$

Bisherige Versuche zur orbitalfreien Berechnung der elektronischen Struktur basierend auf der Elektronendichte, bspw. das Modell von Thomas und Fermi^[102, 103] von 1927 bzw. 1928, scheiterten insbesondere an der korrekten Beschreibung der kineti-

schen Energiedichte, dem DFT-Äquivalent der kinetischen Energie $\hat{\mathcal{T}}_e$ der Elektronen, vgl. Gl. (2.2).

1964 formulierten W. Kohn und P. Hohenberg drei Theoreme, welche die Grundlage für die moderne DFT liefern^[104]. Die ersten beiden lauten:

Theorem 1 Das externe Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ist (bis auf eine Konstante) ein eindeutiges Funktional der Dichte $\rho(\mathbf{r})$. Da $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ den Hamilton-Operator beschreibt, beschreibt $\rho(\mathbf{r})$ gleichzeitig eindeutig die Wellenfunktion des Mehrteilchen-Grundzustands.

Theorem 2 Die Energie in Abhängigkeit der Dichte $\rho(\mathbf{r})$ ist nach unten beschränkt. Das Minimum wird nur erreicht, wenn $\rho(\mathbf{r})$ der exakten Grundzustandsdichte $\rho_0(\mathbf{r})$ entspricht. Das Minimum ist dann die exakte Grundzustandsenergie E_0 :

$$E[\rho(\mathbf{r})] \geq E[\rho_0(\mathbf{r})] = E_0 \quad (2.25)$$

Das externe Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ aus Theorem 1 ist formal das Potential des Operators $\hat{\mathcal{V}}_{\text{eK}}$, also die Kern-Elektronen-Anziehung. Das zweite Theorem ist das Analogon zum Variationsprinzip, welches bereits in der HF-Theorie verwendet wird. Das dritte Theorem beschäftigt sich mit der Zerlegung des allgemein unbekannten Funktionals $E[\rho(\mathbf{r})]$ in lösbare und unlösbare Terme und wird hier nicht weiter ausgeführt.

Um das Problem der kinetischen Energiedichte zu lösen, führten Kohn und Sham wiederum Orbitale in die Berechnung ein, was zu einem SCF-Verfahren führte, welches der HF-Methode nachempfunden ist^[105]. Die effektiven Eigenwertgleichungen ähneln ebenfalls den HF-Gleichungen in Gl. (2.4):

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{i,\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

mit den Kohn-Sham-Orbitalen ψ_i^{KS} . Besonderes Interesse liegt auf dem effektiven Potential $V_{i,\text{eff}}(\mathbf{r})$. Dieses lässt sich in drei Terme zerlegen:

$$V_{i,\text{eff}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j + \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}_i). \quad (2.27)$$

Der erste Term wird als Hartree-Term bezeichnet. Der zweite Term ist das externe Potential, also die Kern-Elektron-Anziehung. Der dritte und letzte Term wird als *Austausch-Korrelations-Potential* bezeichnet und ist definiert als

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.28)$$

Das XC-Potential ist daher die Funktionalableitung der XC-Energie E_{XC} nach der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$, welches wiederum ein Funktional der Elektronendichte ist. Gl. (2.26) zusammen mit Gl. (2.27) und Gl. (2.28) ist analytisch exakt lösbar. Das Problem besteht jedoch im XC-Funktional E_{XC} , welches nicht bekannt ist und im nächsten Abschnitt näher erläutert wird.

Das Austausch-Korrelations-Funktional

In der KS-DFT ist die kinetische Energie der miteinander wechselwirkenden Elektronen in den KS-Orbitalen nicht zufriedenstellend zu beschreiben. Daher wird ein System von nicht-wechselwirkenden Quasi-Teilchen angenommen, für welche die Berechnung der kinetischen Energie problemlos erfolgen kann. Die Differenz ΔT der kinetischen Energie des realen Systems und der kinetischen Energie der Quasi-Teilchen wird in das XC-Funktional E_{XC} verschoben.

Weiterhin wird die Elektron-Elektron-Abstoßung durch das Hartree-Potential nicht exakt beschrieben, was (wie bereits ausgeführt) als Korrelation bezeichnet wird. Was die HF-Theorie mit dem Austausch-Operator \hat{K} jedoch korrekt beschreibt, ist die sogenannte Austausch-Wechselwirkung (X). Im Rahmen der DFT existieren keine analytischen Ausdrücke für die Korrelation und den Austausch, weshalb diese angenähert werden müssen.

Über die Jahre wurde eine ganze Bandbreite an Funktionalen entwickelt, welche je nach Struktur und Fragestellung den Grundzustand eines Mehrelektronensystems mehr oder minder gut wiedergeben können. Eine Einteilung der Funktionalen kann mit der sogenannten „Jakobs-Leiter“, entwickelt von John Perdew, vorgenommen werden^[106] und ist in Abb. 2.6 dargestellt. Die Jakobsleiter symbolisiert den Aufstieg aus der „unkorrelierten Hartree-Welt“ in „den Himmel der chemischen Genauigkeit“ (ca. $1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) durch die Berücksichtigung weiterer Parameter und damit der

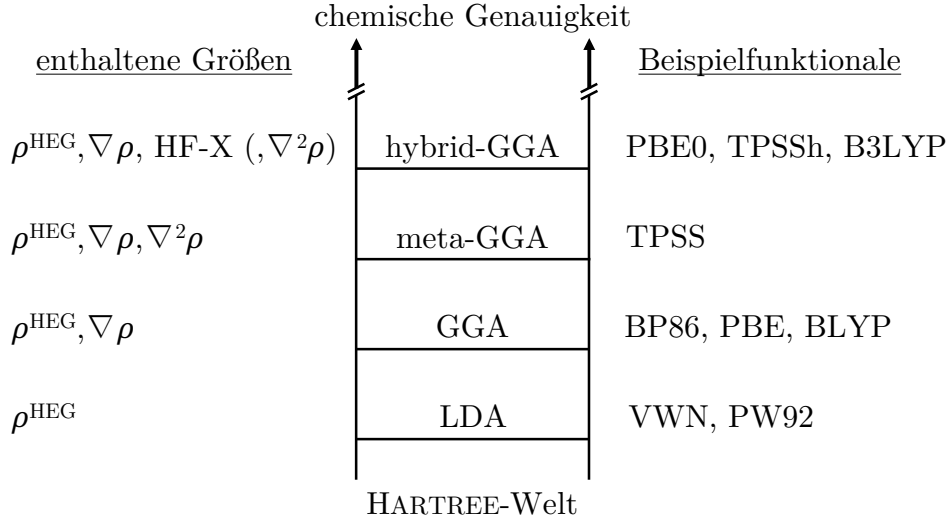


Abb. 2.6: Jakobs-Leiter der Dichtefunktionaltheorie. Jede Stufe erhöht die Genauigkeit der Berechnung.

besseren Beschreibung von Korrelation und Austausch. Die *local density approximation* (LDA) beruht auf der Idee die Dichte an jedem Punkt im Raum als Dichte eines homogenen Elektronengases (HEG) zu betrachten. Für dieses HEG kann ein analytischer Ausdruck für den Austausch gefunden werden^[36]. Die Korrelation wird auf verschiedene Weisen numerisch berechnet und interpoliert. Die LDA ist sehr beliebt in Festkörperberechnungen und liefert für strukturelle Aussagen brauchbare Ergebnisse. Für molekulare Systeme und besonders für energetische Aussagen ist diese jedoch eher ungeeignet^[107]. Die nächste Stufe der Leiter bildet die *generalized gradient approximation* (GGA), wobei zusätzlich der Gradient in Form des *reduzierten Dichtegradienten* (RDG), definiert als

$$s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})}, \quad (2.29)$$

berücksichtigt wird. Diese Funktionale sind für strukturelle und energetische Aussagen über molekulare Systeme zu empfehlen. GGA-Funktionale, welche teilweise in dieser Arbeit verwendet werden, sind PBE^[108] (Perdew-Burke-Ernzerhof), BP86^[109] (Becke und Perdew) und B-LYP^[110] (Becke mit Lee, Yang und Parr). Die *meta*-GGA-Funktionale enthalten neben der ersten Ableitung der Dichte zusätzlich

die zweite Ableitung. Als Beispiel dient das TPSS-Funktional (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria)^[111]. Die letzte in Abb. 2.6 dargestellte Stufe bilden die *hybrid*-GGA-Funktionale. Die Idee hier ist, dass ein Teil des exakten Hartree-Fock-Austauschs (HF-X) verwendet wird. Beispiele sind das PBE0-hybrid-GGA-Funktional^[112] und das TPSSh-hybrid-meta-GGA-Funktional^[113]. Ein weiteres populäres Beispiel ist das B3LYP-Funktional^[114], welches für molekulare Systeme mit Hauptgruppenelementen und daher im Bereich der organischen Chemie weit verbreitet ist. Diese Funktionale liefern bessere Werte für Orbitalenergien, Ionisierungspotentiale und Schwingungsfrequenzen, sind jedoch auch wesentlich rechenaufwendiger^[115]. Der HF-Anteil schwankt hierbei je nach Funktional. Das PBE0-Funktional besitzt bspw. 25 % exakten HF-Austausch und 75 % aus dem PBE-Austausch-Funktional. Dies liegt im Wesentlichen daran, dass die Aufteilung von E_{XC} in E_X und E_C im Grunde künstlich ist und der komplette Ersatz von E_X durch den HF-Austausch zu einer unbalancierten Beschreibung von E_{XC} führt^[36].

Ein Nachteil der DFT ist, dass langreichweitige Dispersionswechselwirkungen durch die unvollständige Beschreibung der Korrelation nicht erfasst werden. Eine einfache und effiziente Methode zur Berechnung der Dispersionsenergie E_{disp} zwischen zwei Atomen A und B wurde von Grimme^[116] entwickelt:

$$E_{\text{disp}} = \sum_{A,B} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{A,B}^n} f_n(r_{A,B}) + E^{(3)} \quad (2.30)$$

Hierbei ist $r_{A,B}$ der interatomare Abstand zwischen A und B, C_n^{AB} deren Dispersionskoeffizient n -ter Ordnung und s_n vom Funktional abhängige Skalierungsfaktoren. Zusätzlich wird über die Dämpfungsfunktion $f_n(r_{A,B})$ dafür gesorgt, dass es für kurze und mittlere atomare Abstände nicht zu Überlagerungen mit dem XC-Funktional kommt. Es werden weiterhin Dreikörper-Wechselwirkungen $E^{(3)}$ berücksichtigt, welche jedoch einen geringeren Beitrag zur Dispersion liefern. Die zusätzliche Berechnungszeit ist unwesentlich und sollte daher für jede DFT-Rechnung hinzugefügt werden. Leider sind die Werte nur von H bis Pu tabelliert, womit interessante Fragen mit Am, Cm und schwereren Actiniden nicht mit der gleichen Genauigkeit verfolgt werden können.

2.2.3 Relativistische Quantenchemie

Wie bereits eingangs erwähnt, sind für Actinide relativistische Effekte zu berücksichtigen. Die bisher besprochenen quantenmechanischen Sachverhalte basieren auf der Schrödinger-Gleichung. Diese Gleichung steht jedoch nicht im Einklang mit der speziellen Relativitätstheorie^[117], da diese nicht Lorentz-kovariant ist (näheres in Ref. [118]). Eine quantenmechanische Gleichung für Fermionen (z.B. Elektronen) auf Grundlage der speziellen Relativitätstheorie wurde 1928 von Dirac vorgeschlagen^[119]:

$$(c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}} + mc^2\beta) \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (2.31)$$

Es bezeichnen c die Lichtgeschwindigkeit, $\hat{\mathbf{p}}$ den Impuls-Operator und m die Masse des Teilchens. Weiterhin sind $\boldsymbol{\alpha}$ und β 4×4 -Matrizen und sind wie folgt definiert:

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix}; \quad \alpha_k = \begin{pmatrix} 0_2 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0_2 \end{pmatrix}, \quad k = 1, 2, 3 \quad (2.32)$$

$$\beta = \begin{pmatrix} 1_2 & 0_2 \\ 0_2 & -1_2 \end{pmatrix}. \quad (2.33)$$

1_2 und 0_2 sind jeweils die 2×2 -Einheits- und -Null-Matrix, σ_k sind die Pauli-Matrizen. Durch die vierdimensionale Struktur der Dirac-Gleichung ist auch $\Psi(\mathbf{r}, t)$ zwangsläufig vierkomponentig:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Phi^{\text{L},\alpha}(\mathbf{r}, t) \\ \Phi^{\text{L},\beta}(\mathbf{r}, t) \\ \Phi^{\text{S},\alpha}(\mathbf{r}, t) \\ \Phi^{\text{S},\beta}(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Phi^{\text{L}}(\mathbf{r}, t) \\ \Phi^{\text{S}}(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

Im nicht-relativistischen Grenzfall verschwinden die beiden unteren Komponenten, weshalb diese als kleine Komponente Φ^{S} bezeichnet werden und entsprechend die oberen beiden als große Komponente Φ^{L} . Beide Komponenten werden weiterhin nach dem Spin α und β aufgeteilt. In Situationen, wo die Relativistik keine große Rolle spielt, überwiegt also die große Komponente, wohingegen bspw. in Kernnähe und

bei sehr schweren Elementen die kleine Komponente ein wesentliches Gewicht an der Gesamtwellenfunktion besitzt. Gl. (2.31) kann in zeitunabhängiger Form auch formuliert werden als:

$$(V - E + mc^2)\Phi^L + c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\Phi^S = 0 \quad (2.35)$$

$$c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\Phi^L + (V - E - mc^2)\Phi^S = 0 \quad (2.36)$$

mit $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)^T$ als Vektor der Pauli-Matrizen. Die Dirac-Gleichung ist also ein System aus Differenzialgleichungen, welche die vier Komponenten der Wellenfunktion miteinander koppelt.

Eine wesentliche Vereinfachung dieser Gleichungen kann erreicht werden, indem diese entkoppelt werden. Populäre Methoden im Rahmen der Quantenchemie sind die *zeroth order regular approximation* (ZORA)^[120], die *Douglas-Kroll-Hess-Methode zweiter Ordnung* (DKH2)^[121–123] sowie die *eXact two-Component-Methode* (X2C)^[124]. Diese berücksichtigen damit nur die große Komponente Φ^L , was den Rechenaufwand verringert.

Die Unterschiede zwischen der relativistischen Berechnung mit der Dirac-Gleichung und der nicht-relativistischen Berechnung mit der Schrödinger-Gleichung werden als *relativistische Effekte* bezeichnet. Diese lassen sich weiter untergliedern in *skalare* und *spin-bezogene* relativistische Effekte^[31, 118, 125–128].

Skalar-relativistische Effekte entstehen durch die hohe Geschwindigkeit der Elektronen, was mit einer Zunahme der Elektronenmasse einhergeht. Durch eine substantielle Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe kontrahieren die s- und p-Orbitale (*direkter* Effekt). Da dadurch die Kernladung stärker abgeschirmt wird, werden die d- und f-Orbitale diffuser (*indirekter* Effekt). Spin-bezogene Effekte entstehen durch die Induktion von magnetischen Feldern durch bewegte Ladungen, welche durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben werden. Die wichtigste Konsequenz hieraus ist die Spin-Bahn-Kopplung, die dafür sorgt, dass alle Orbitale mit Nebenquantenzahl $l > 0$ (p, d, f,...) in je zwei Niveaus aufspalten und der Spin keine gute Quantenzahl mehr ist.

Basierend auf der Dirac-Gleichung wurde eine Reihe von Approximationen entwi-

ckelt, welche sich stark in Genauigkeit und Rechenzeit unterscheiden können. Eine wesentliche Einteilung kann in *ein*-, *zwei*- und *vier*-komponentige Methoden vorgenommen werden.

Ein-komponentige Methoden: Mit den ein-komponentigen Methoden werden nur die skalar-relativistischen Effekte abgedeckt, was auf verschiedene Weisen realisierbar ist. Es besteht die Möglichkeit, die entsprechenden Terme aus der Dirac-Gleichung zu extrahieren und in bestehende nicht-relativistische Algorithmen zu integrieren. Die bekanntesten Methoden sind hierbei entsprechend skalar-relativistische Varianten von X2C, ZORA und DKH2, wobei letztere in dieser Arbeit verwendet wird. Weiterhin ist es möglich, eine atomare All-Elektronen-Berechnung durchzuführen und basierend auf der Berechnung die Kernelektronen durch ein effektives Potential zu ersetzen. Dies senkt den Rechenaufwand für molekulare Berechnungen drastisch, da auf diese Weise bspw. für die Actinide die inneren 60 Elektronen durch eben dieses *relativistic effective core potential* (RECP) ersetzt werden^[129]. Entsprechend sind nur die Valenz-Elektronen explizit berücksichtigt.

Die effektive Inkorporation der Spin-Bahn-Kopplung basierend auf ein-komponentigen Multikonfigurationsberechnungen kann mit Hilfe der *quasi-degenerate perturbation theory*- (QDPT)^[130] oder der *complete active-space state interaction*-Methode (CASSI)^[131] erreicht werden. Hierbei werden für verschiedene Spinmultiplizitäten unabhängige Berechnungen durchgeführt, welche anschließend miteinander gekoppelt werden. Auch diese werden in dieser Arbeit verwendet.

Zwei-komponentige Methoden: Mit den bereits genannten Methoden X2C, ZORA oder DKH2 ist es möglich nur die zwei großen Komponenten zu berücksichtigen. Auf diese Weise werden sowohl skalar-relativistische Effekte als auch die Spin-Bahn-Kopplung auf direkte Weise berücksichtigt.

Vier-komponentige Methoden: Die genauesten und rechenintensivsten Berechnungen berücksichtigen alle vier Komponenten gemäß Gl. (2.35) und (2.36). Da die Dirac-Gleichung für Ein-Elektronen-Systeme konzipiert ist, kann in erster Näherung die (nicht-relativistische) Coulomb-Wechselwirkung als Zwei-Elektronen-Operator verwendet werden (Dirac-Coulomb-Gleichung). Da diese Wechselwirkung jedoch instantan, also ohne Zeitverzögerung, stattfindet und damit nicht der speziellen Relativitätstheorie entspricht, kann störungstheoretisch ein entsprechender retardierender Effekt hinzugefügt werden (Dirac-Coulomb-Breit-Gleichung)^[124].

2.3 Realraumbindungsanalyse

Für die Analyse chemischer Bindungen wurden im letzten Jahrhundert eine Vielzahl an Methoden entwickelt. Die zwei wesentlichen Richtungen stellen hierbei die Analyse der Wellenfunktion bzw. der Molekülorbitale dar und auf der anderen Seite die Analyse der Elektronendichte^[132, 133]. Die Analyse der Wellenfunktion ist jedoch nicht intuitiv verständlich, da diese für N Elektronen $4N$ Variablen besitzt (Ort und Spin). Weiterhin ist die Analyse der Orbitale nicht eindeutig, da Linearkombinationen der (besetzten) Orbitale die Wellenfunktion nicht verändern. Die HF-Orbitale sind durch ihre Delokalisierung nicht für die Analyse der chemischen Bindung geeignet und es existieren verschiedene Möglichkeiten der Lokalisierung^[134–137]. Dadurch können verschiedene Methoden für das gleiche Molekül unterschiedliche Aussagen zulassen, was nicht zielführend ist.

Die Elektronendichte hingegen besitzt unabhängig vom System nur die drei Orts-Koordinaten des Realraums. Die darauf beruhenden Methoden werden daher unter dem Begriff der *Realraumbindungsanalyse* zusammengefasst. Die Elektronendichte ρ lässt sich quantenmechanisch definieren als:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\sigma_1, d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_N \quad (2.37)$$

und beschreibt in diesem Sinne die Wahrscheinlichkeit Elektron 1 im Bereich $d\mathbf{r}_1$ um den Raumpunkt \mathbf{r}_1 zu finden. Die Variable $\mathbf{x}_i = \{\mathbf{r}_i, \sigma_i\}$ ist die Zusammenfassung von Raumkoordinaten und Spin des Elektrons i . Im Rahmen der Eindeterminanten-näherung der Wellenfunktion (HF oder DFT) lässt sich ρ vereinfachen zu:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i^\alpha(\mathbf{r})|^2 + \sum_j^{\text{occ}} |\psi_j^\beta(\mathbf{r})|^2, \quad (2.38)$$

wobei für die α -Spindichte ρ_α die Summation über alle besetzten α -Spinorbitale bzw. für die β -Spindichte ρ_β über alle besetzten β -Spinorbitale erfolgt. Ausgewählte Analyse-Werkzeuge, welche auf der Elektronendichte beruhen, werden in den folgenden Abschnitten genauer besprochen.

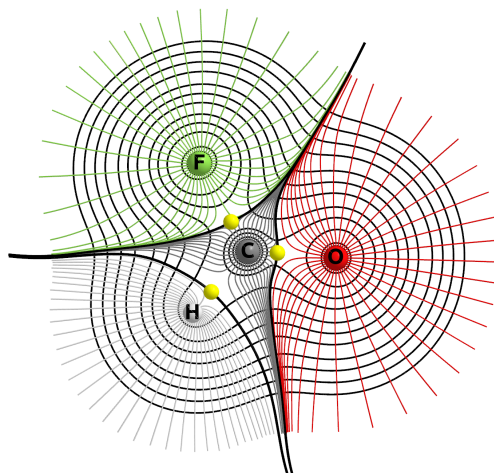


Abb. 2.7: QTAIM-Analyse am Beispiel von Formylfluorid, $\text{O}=\text{CHF}$. Gradientenpfade verlaufen orthogonal zu den Isoflächen der Elektronendichte (schwarze Konturlinien). Enden diese an Dichtemaxima (Atomkerne), definieren sie das Atom (farbige Linien). Enden diese an bindungskritischen Punkten (gelb), definieren sie die Basin-Grenzen (dicke schwarze Linien).

2.3.1 QTAIM

Bei der Bildung des Moleküls aus den Atomen verlieren die Atome ihre ursprüngliche Bedeutung. Die Atome existieren nicht mehr als abgrenzbare Objekte mit definierter Elektronenanzahl. Bader entwickelte daher in den 1970/80er Jahren die *quantum theory of atoms in molecules* (QTAIM), welche auf der Fragmentierung der molekularen Elektronendichte in Atome beruht^[138–140]. Die wesentliche Vorgehensweise besteht hierbei in der topologischen Analyse der Dichte. In Abb. 2.7 ist der Weg skizziert, wie jedem Atom im Sinne eines Elektronendichtemaximums ein Bereich zugeordnet werden kann, welcher im Rahmen von QTAIM als *Quanten-Atom* oder mehr im topologischen Sinne als *Basin* bezeichnet wird. Hierfür wird ρ auf einem äquidistanten dreidimensionalen Gitternetz berechnet und der Gradienten gebildet. Ein Großteil der so erstellten Gradientenpfade verläuft in Richtung der Dichtemaxima (der Atome). Die ausgezeichneten Pfade, welche eben nicht auf ein Maximum zulaufen, sondern auf einen Sattelpunkt, definieren nun die Oberfläche der Basins.

Diese Oberflächen können mathematisch definiert werden als:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0, \quad \mathbf{r} \in S. \quad (2.39)$$

Ein Raumpunkt \mathbf{r} gehört demnach zur Oberfläche S , wenn der Gradient bei \mathbf{r} orthogonal zur Normalen $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ auf S steht. Sämtliche anderen Punkte können eindeutig einem Basin zugeordnet werden. Daraus folgt, dass diese Basins einerseits den gesamten Raum vollständig ausfüllen, andererseits sich nicht überschneiden.

Neben den Gradientenpfaden spielen auch spezielle Raumpunkte eine wesentliche Rolle. An diesen im Rahmen von QTAIM als *critical points* (CP) bezeichneten Raumpunkten gilt $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$, wobei vier Arten unterschieden werden können, die durch die Eigenwerte $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ der diagonalisierten Hesse-Matrix H charakterisiert werden:

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix}, \quad U^T H U = \begin{pmatrix} \lambda_1(\mathbf{r}) & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad \lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3 \quad (2.40)$$

Als *nuclear critical point* (NCP) werden Raumpunkte bezeichnet, wo $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 < 0$ sind, was Elektronendichtemaxima und somit Atomkerne definiert. Wenn $\lambda_1, \lambda_2 < 0$ und $\lambda_3 > 0$, so werden diese als *bond-critical points* (BCP) bezeichnet, da diese zwischen zwei NCP, d.h. zwischen zwei Atomen, zu finden sind (siehe Abb. 2.7). Die anderen sind der *ring-critical point* (RCP) mit $\lambda_1 < 0$ und $\lambda_2, \lambda_3 > 0$ und der *cage-critical point* (CCP) mit $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 > 0$, welche jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet werden.

Die eben eingeführten topologischen Betrachtungen können nun für die Bindungsanalyse genutzt werden. Durch die eindeutige Aufteilung des Raums in die Basins ist es möglich, jedem Atom Ω eine Elektronenzahl N zuzuordnen, indem die Elektronendichte im zugehörigen Basin integriert wird. Durch den Vergleich der Elektronenzahl $N(\Omega)$ des Basins mit der Kernladungszahl Z des Atoms Ω kann auf die Ladung des Atoms geschlossen werden:

$$q(\Omega) = Z(\Omega) - N(\Omega) = Z(\Omega) - \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.41)$$

Weiterhin kann N in lokalisierte und delokalisierte Elektronen zerlegt werden, womit der Lokalisierungsindex λ und der Delokalisierungsindex δ definiert werden^[141, 142]:

$$N(\Omega) = \lambda(\Omega) + \frac{1}{2} \sum_{\Omega'} \delta(\Omega, \Omega') \quad (2.42)$$

mit

$$\lambda(\Omega) = \sum_{i < j} S_{ij}(\Omega) \cdot S_{ij}(\Omega) \quad (2.43)$$

$$\delta(\Omega, \Omega') = 2 \sum_{i < j} S_{ij}(\Omega) \cdot S_{ij}(\Omega'), \quad (2.44)$$

wobei S_{ij} das Überlappintegral zwischen den Spinorbitalen i und j ist. Der Delokalisierungsindex (DI) ist als direktes Maß der Bindungsordnung verwendbar^[143] und stellt somit eine zentrale und viel genutzte Größe für die Bindungsanalyse dar. Kertridge führte zudem die Differenz $Z(\Omega) - \lambda(\Omega)$ als Maß der formalen Oxidationszahl ein und fand für die Actinidsysteme $[\text{UCl}_6]^{n-}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) und $\text{M}(\text{COT})_2$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Th-Cm}$; $\text{COT} = \eta^8 - \text{C}_8\text{H}_8$) eine gute Übereinstimmung zwischen berechneter und formaler Oxidationsstufe^[144–146]. Aus diesem Grund wird diese Größe ebenfalls in der Arbeit verwendet.

Neben diesen Basin-basierten Kennzahlen können die BCPs genauer analysiert werden und damit ebenfalls für die Analyse des ionischen/kovalenten Bindungscharakter genutzt werden. Die Topologie am BCP kann hierbei in verschiedenen Metriken ausgedrückt werden. Die Elektronendichte ρ am BCP liefert Erkenntnisse über die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Bindungspartnern. Starke, kovalente Bindungen besitzen Werte von $\rho > 0.2$ a.u., wohingegen ionische und nicht-kovalente Wechselwirkungen Werte von $\rho < 0.1$ a.u. aufweisen.

Eine weitere Größe ist der Laplacian $\nabla^2 \rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, welcher die Krümmung von ρ am BCP charakterisiert. Für kovalente Bindungen ist die Zunahme von ρ in Richtung der Atome geringer als die Abnahme senkrecht zur Kern-Kern-Bindungsachse, und somit $\nabla^2 \rho < 0$. Ionische Bindungen haben dagegen durch eine geringe Dichte am BCP einen starken Anstieg entlang der Kern-Kern-Bindungsachse und eine geringere Abnahme senkrecht dazu, wodurch nun $\nabla^2 \rho > 0$. Für polare Bindungen sind beide Vorzeichen möglich, was die Interpretation erschwert.

Tabelle 2.2: QTAIM-Metriken für Formylfluorid zur Analyse der chemischen Bindung. Angaben in atomaren Einheiten.

Bindung	δ	ρ	$\nabla^2\rho$	H
C–O	1.35	0.46	+0.21	–0.85
C–H	0.85	0.29	–1.15	–0.32
C–F	0.73	0.28	–0.24	–0.43

Cremer und Kraka nutzten die Energiedichte $H(\mathbf{r})$ zur Identifizierung von 100 verschiedenen kovalenten Bindungen^[147], wodurch sie seitdem ein populäres Werkzeug in der Bindungsanalyse darstellt. Sie ist die Summe der (stets positiven) kinetischen Energiedichte $K(\mathbf{r})$ und der (stets negativen) potentiellen Energiedichte $V(\mathbf{r})$. In kovalenten Bindungen überwiegt $V(\mathbf{r})$ gegenüber $K(\mathbf{r})$, wodurch $H = K + V$ negativ wird. Weiterhin wird $H(\mathbf{r})$ negativer, je stärker die kovalente Bindung wird. Für ionische Bindungen ist dies umgekehrt, sodass mit dieser Größe ebenfalls eine Unterscheidung in Art und Stärke der chemischen Bindung möglich ist.

In Tab. 2.2 sind die Werte dieser Metriken für die Bindungen im Formylfluorid zusammengefasst und sollen die oberen Ausführungen verdeutlichen. Es bestätigen sich die oben genannten Angaben für typische kovalente Bindungen. Die Einfachbindungen C–H und C–F besitzen einen Wert für δ um 0.7 bis 0.8 und liegen damit in der Nähe der formellen Bindungsordnung von 1. Ebenso sind alle Werte für ρ größer als 0.2, für $\nabla^2\rho$ negativ und für H stark negativ. Für die C=O-Doppelbindung liegt δ bei 1.35 und entspricht damit einer (schwachen) Doppelbindung, was durch ρ und H bestätigt wird. Der Wert von 0.21 für $\nabla^2\rho$ deutet auf eine polare Bindung hin, was ebenfalls der chemischen Intuition entspricht.

2.3.2 IQA

Ein weiterer wichtiger Bereich der quantitativen Bindungsanalyse basiert auf der Zerlegung der molekularen Gesamtenergie^[23, 133]. Hierfür gibt es verschiedene Ansätze und einer davon ist die Methode der *Interacting Quantum Atoms*^[148], welche auf der Zerlegung des Moleküls in Atome nach der eben beschriebenen QTAIM-

Methode basiert. Die Gesamtenergie eines Moleküls kann zerlegt werden in

$$E = \sum_{\Omega} E_{\text{intra}}^{\Omega} + \frac{1}{2} \sum_{\Omega} \sum_{\Omega' \neq \Omega} E_{\text{inter}}^{\Omega, \Omega'} \quad (2.45)$$

$$E_{\text{intra}}^{\Omega} = T^{\Omega} + V_{\text{eK}}^{\Omega, \Omega} + V_{\text{ee}}^{\Omega, \Omega} \quad (2.46)$$

$$E_{\text{inter}}^{\Omega, \Omega'} = V_{\text{KK}}^{\Omega, \Omega'} + V_{\text{eK}}^{\Omega, \Omega'} + V_{\text{Ke}}^{\Omega, \Omega'} + V_{\text{ee}}^{\Omega, \Omega'} \quad (2.47)$$

wobei $E_{\text{intra}}^{\Omega}$ alle intra-atomaren Wechselwirkungen V zwischen Elektron und Kern (eK) sowie zwischen Elektron und Elektron (ee) sowie die kinetische Energie T aller Elektronen im QTAIM-Atom Ω umfasst. $E_{\text{inter}}^{\Omega, \Omega'}$ hingegen sammelt alle Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, welche auf zwei verschiedene QTAIM-Atome verteilt sind. Weiterhin kann $V_{\text{ee}}^{\Omega, \Omega'}$ zerlegt werden^[149]:

$$V_{\text{ee}}^{\Omega, \Omega'} = V_{\text{Coul}}^{\Omega, \Omega'} + V_{\text{X}}^{\Omega, \Omega'} + V_{\text{C}}^{\Omega, \Omega'} \quad (2.48)$$

mit dem klassischen Coulomb-Term (Coul), dem Austausch-Term (X) und dem Korrelationsterm (C). Hierbei kann ersterer als Maß für die Ionizität einer chemischen Bindung und zweiterer als Maß für die Kovalenz einer Bindung interpretiert werden. Dies soll in dieser Arbeit genutzt werden um neben der Bindungsstärke (durch QTAIM) auch die Kovalenz der Metall-Ligand-Bindungen zu bestimmen.

2.3.3 Elektronendichte-Differenzen

Darstellungen der Differenz von Elektronendichten sind ein verbreitetes Werkzeug zur Analyse von Verschiebungen von Elektronen, z.B. bei elektronischen Anregungen. In dieser Arbeit werden Dichtedifferenzen zur Untersuchung der Bindungssituation genutzt. Das Wesen der Analyse besteht darin, das molekulare System in Teilsysteme zu zerlegen, zwischen denen die chemische Bindung untersucht werden soll. Es werden daraufhin die Elektronendichte $\rho^{\text{Gesamt}}(\mathbf{r})$ des Gesamtsystems und die der i Teilsysteme $\rho^i(\mathbf{r})$ berechnet und voneinander subtrahiert:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \rho^{\text{Gesamt}}(\mathbf{r}) - \sum_i \rho^i(\mathbf{r}) \quad (2.49)$$

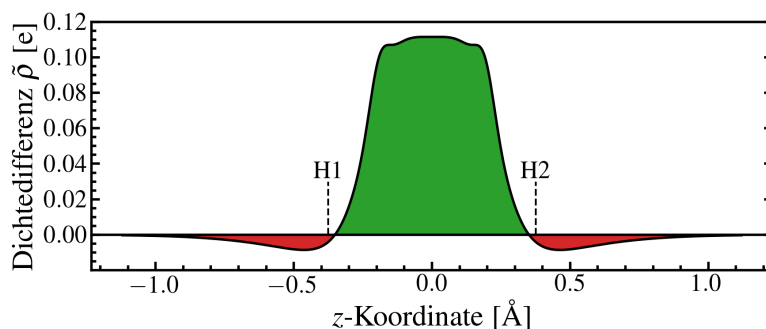


Abb. 2.8: Dichtedifferenz von H_2 , Bindungsachse entlang z . Eine positive Differenz (grün) steht für eine Elektronenakkumulation bei der Molekülbildung, eine negative Differenz (rot) für eine Elektronenverringerung. Vertikale Linien signalisieren die Atompositionen.

An einer positiven Dichtedifferenz ist eine Konzentration der Elektronendichte bei der Komplexbildung zu erkennen. Eine Konzentration der Dichte im Bindungsbereich kann im Rahmen dieser Methode als chemische Bindung interpretiert werden. Eine negative Differenz impliziert hingegen eine Abnahme der Elektronendichte bei der Komplexbildung. Die entsprechenden Aussagen sind jedoch nur qualitativer Natur. In Abb. 2.8 ist beispielhaft die Elektronendichte-Differenz für das H_2 -Molekül dargestellt. Die Einzelkomponenten sind hier natürlich die H-Atome und die Differenz ist berechnet als $\tilde{\rho} = \rho^{H-H} - \rho^{H1} - \rho^{H2}$. Es ist eine klare Ansammlung von Elektronen im Bindungsbereich zu erkennen, was als chemische Bindung interpretiert wird. Diese Elektronen kommen aus den Bereichen jenseits der Bindung, was als negative Differenz zu beobachten ist.

Für eine quantitative Aussage besteht die Möglichkeit, die Dichtedifferenz analog zu QTAIM zu untersuchen und so den Bereichen positiver wie negativer Differenz Basins zuzuordnen, in denen die Differenz integriert werden kann um Aussagen über die Stärke der Bindung machen zu können.

2.3.4 Nicht-kovalente Wechselwirkungen

Neben kovalenten und ionischen Bindungen existieren noch weitere Wechselwirkungen, insbesondere van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrücken oder sterische Wechselwirkungen, meist unter dem Begriff der nicht-kovalenten Wechselwirkungen zusammengefasst.

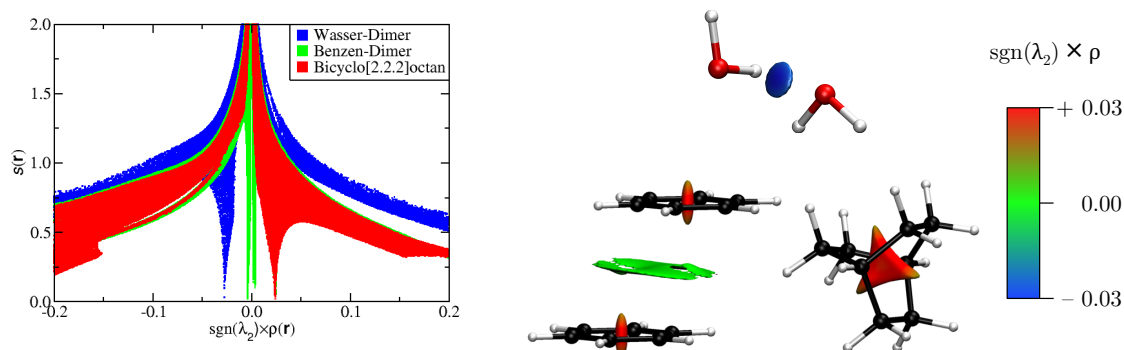


Abb. 2.9: *links*: Auftragung von $s(\mathbf{r})$ gegen $\text{sgn}(\lambda_2) \times \rho(\mathbf{r})$ für drei Beispiel-Verbindungen. Schwache, nicht-kovalente Wechselwirkungen finden sich in Bereichen niedriger Dichte. *rechts*: NCI-Plot für die drei Beispiele. Der Farbcode unterscheidet attraktive (blau), van-der-Waals- (grün) und repulsive (rot) Wechselwirkungen. $s(\mathbf{r}) = 0.5$.

mengefasst. Diese können intra- und intermolekular vorkommen und sind für eine umfassende Analyse der Bindungssituation in organischen Molekülkomplexen nicht zu vernachlässigen. Zwei Methoden, welche zur Analyse der Bindungssituation in den hier untersuchten Metall-Komplexen verwendet werden, sind die *non-covalent interactions*-Methode (NCI)^[150, 151] und der *density-overlap region indicator* (DORI)^[152]. NCI beruht auf der Analyse der Elektronendichte, des reduzierten Dichtegradienten $s(\mathbf{r})$ sowie des mittleren Eigenwerts λ_2 der Hesse-Matrix (Gl. (2.40)). In Bindungsbereichen geht $s(\mathbf{r})$ gegen Null, da zwar der Gradient $\nabla\rho$ gegen Null geht aber nicht die Dichte ρ (vgl. Gl. (2.29)). Für die oben genannten Varianten der nicht-kovalenten Wechselwirkungen sind damit Werte für $\rho < 0.05$ a.u. von Interesse. Um weiterhin die Art der Wechselwirkung (attraktiv vs. repulsiv) unterscheiden zu können, wird $\text{sgn}(\lambda_2)$, das Vorzeichen von λ_2 , verwendet. Für repulsive Wechselwirkungen ist dieses positiv, für attraktive negativ. Drei Standardbeispiele sind in Abb. 2.9 dargestellt. Für das Wasser-Dimer zeigt sich eine schwache Wechselwirkung, welche dem negativen Vorzeichen von λ_2 entsprechend als attraktiv einzuschätzen ist. Bei der Darstellung im Realraum (Abb. 2.9, rechts) ist diese attraktive Wechselwirkung (blau) einer H-Brückenbindung zuzuordnen. Auf die gleiche Weise kann eine repulsive Wechselwirkung (rot) im Bicyclo[2.2.2]octan aufgrund der sterischen Spannung des Molekülgerüsts identifiziert werden. Dichtewerte nahe Null werden als van-der-

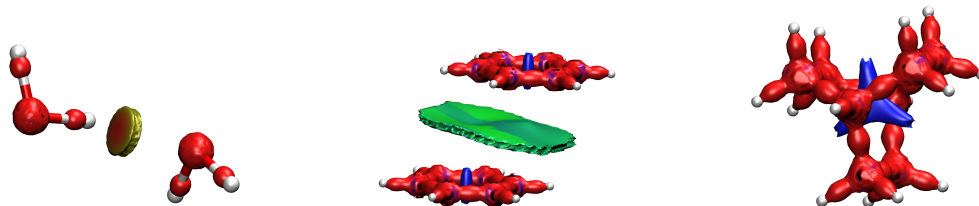


Abb. 2.10: DORI-Plot für das H_2O -Dimer, das Benzen-Dimer sowie Bicyclo[2.2.2]octen. Neben den nicht-kovalenten Wechselwirkungen sind nun auch die kovalenten Bindungen zu erkennen. Rot = attraktiv, grün = van-der-Waals, blau = repulsiv. $\gamma(\mathbf{r}) = 0.95$.

Waals-Wechselwirkungen identifiziert und sind bspw. im Benzen-Dimer (grün) zu finden.

Die zweite Methode, DORI, basiert auf dem Konzept der NCI-Methode, ist jedoch in der Lage, kovalente und nicht-kovalente Wechselwirkungen gleichzeitig darzustellen. Es wurde erkannt, dass die Elektronendichte für ein einzelnes Elektron exponentiell abnimmt und damit den lokalen Wellenvektor $\mathbf{k}(\mathbf{r}) = \nabla \rho(\mathbf{r}) / \rho(\mathbf{r})$ konstant lässt^[153]. Abweichungen hiervon können sichtbar gemacht werden mit:

$$\theta(\mathbf{r}) = \frac{(\nabla \mathbf{k}^2(\mathbf{r}))^2}{(\mathbf{k}^2(\mathbf{r}))^3} = \frac{\left(\nabla \left(\frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \right)^2 \right)^2}{\left(\frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \right)^6} \quad (2.50)$$

Am BCP gilt $\theta(\mathbf{r}) \rightarrow \infty$, was Bindungsregionen indiziert und in Bereichen mit lokalisierten Elektronen, bspw. Kernen gilt $\theta(\mathbf{r}) = 0$. Da dieser Zahlenbereich für eine Analyse unpraktisch ist, wird θ auf das Intervall $[0, 1]$ abgebildet:

$$\gamma(\mathbf{r}) = \frac{\theta(\mathbf{r})}{1 + \theta(\mathbf{r})} \quad (2.51)$$

Wenn im Molekül nun Bereiche mit $\gamma \approx 1$ beobachtet werden, sind dies per Definition Bindungsbereiche. Analog deuten Bereiche mit $\gamma \approx 0$ auf lokalisierte Elektronen hin. Dies geschieht unabhängig von der Stärke der Wechselwirkung, womit kovalente Bindungen auf gleicher Basis sichtbar gemacht werden wie nicht-kovalente Wechselwirkungen.

Um wiederum attraktive, van-der-Waals- und repulsive Wechselwirkungen voneinan-

der unterscheiden zu können, wird das gleiche Konzept mit $\text{sgn}(\lambda_2)$ verwendet wie für die NCI-Methode. Abb. 2.10 zeigt dies für die selben Moleküle wie im NCI-Abschnitt. Es ist klar zu erkennen, dass die nicht-kovalenten Wechselwirkungen ebenso zu erkennen sind wie mit NCI. Es kommt jedoch nun noch hinzu, dass die kovalenten O–H-, C–H-Bindungen etc. visualisiert werden. Die Bereiche um die Kerne werden rot dargestellt, da sich hier die Kern-Elektronen gegeneinander abstoßen und damit ebenso eine Abweichung der exponentiellen Abnahme der Elektronendichte eines einzelnen Elektrons verursacht wird, was der DORI anzeigt.

2.3.5 NPA

Eingangs wurde zwar die Möglichkeit beleuchtet, dass die Bindungsanalyse auch über Orbitale durchgeführt werden kann, jedoch wurde aus Gründen der Mehrdeutigkeit darauf verzichtet und stattdessen auf die Elektronendichte zurückgegriffen. Hierdurch wird es jedoch unmöglich, eine mögliche Kovalenz der chemischen Bindung bestimmten Orbitalen zuzuschreiben und damit die unterschiedlichen Beiträge der d- und f-Orbitale zu bestimmen sowie Unterschiede zwischen den 4f- und 5f-Orbitalen zu ermitteln. Daher existieren Methoden, die im Gegensatz zu QTAIM nicht auf der Elektronendichte, sondern auf der Aufteilung der Wellenfunktion auf die Atome basierend auf ihren Atomorbitalen beruhen.

Eine Methode hierfür ist die natürliche Populationsanalyse (NPA)^[154]. Hier wird durch unitäre Transformation in natürliche Atomorbitale (NAO) und deren Unterteilung in Kern-, Valenz- und Rydbergschalen eine Analyse atomarer Besetzungen möglich^[133].

Im ersten Schritt wird eine Dichtematrix aufgebaut, welche als Zeilen bzw. Spalten die Atomorbitale geordnet nach den Atomen besitzt. Die Matrix kann nun blockweise für jedes Atom diagonalisiert werden. Dies ergibt sogenannte *prä*-NAOs. Diese Orbitale können für jedes Atom in stark und schwach besetzte Orbitale aufgeteilt werden, welche nun nacheinander orthogonalisiert werden in der Reihenfolge:

1. Die stark besetzten Orbitale aller Atome
2. Die stark und schwach besetzten für jedes Atom unter sich
3. Die schwach besetzten Orbitale aller Atome

Tabelle 2.3: NPA-Ladungen q und Besetzungen der Valenzschalen, 2s (1s für H) und 2p, für die Atome in Formylfluorid. Angaben in atomaren Einheiten.

Atom	q	s-Besetzung	p-Besetzung
O	-0.49	1.71	4.76
F	-0.32	1.86	5.45
C	+0.70	0.90	2.35
H	+0.11	0.88	–

Die finalen Orbitale sind die NAO's und die Diagonalelemente der transformierten Dichtematrix enthalten die Besetzungen dieser Orbitale. Diese können nun nach Schale (s, p, d, f,...) oder Atom gruppiert und aufsummiert werden und so Elektronenkonfigurationen und Atomladungen ergeben.

Kernorbitale sind meist doppelt besetzt und an der chemischen Bindung nur unwesentlich beteiligt. Orbitale der Valenzschalen hingegen sind hier besonders im Fokus und ihre Besetzung gibt Auskunft über ihre Beteiligung an der Bindung und damit über ihre Kovalenz. Rydbergorbitale sind Orbitale mit höherer Energie und daher meist unbesetzt und ebenso wenig an der Bindung beteiligt wie die bereits erwähnten Kernorbitale.

Als Beispiel sind in Tab. 2.3 die Ladungen q sowie die Besetzungen der Valenzschalen für die jeweiligen Atome O, F, C und H in Formylfluorid angegeben. Für die Atome O, F und C sind die Schalen entsprechend 2s sowie 2p und für H ausschließlich 1s. Die Elemente O und F sind mit -0.49 und -0.32 negativ geladen, wohingegen die Elemente C mit $+0.7$ und H mit $+0.11$ positiv geladen sind, wie es auch entsprechend ihrer Elektronegativitäten zu erwarten sind. Ebenso zeigt sich, dass die 2s- und 2p-Schalen der Atome C, F und O nur teilweise besetzt sind und damit an den kovalenten Bindungen beteiligt sind. Andere Schalen sind entweder doppelt besetzt (1s) und sind somit Kernorbitale oder schwach bzw. unbesetzt (3d, 3p) und somit Rydberg-Schalen. Die positive Ladung von H stammt hierbei direkt von einer Unterbesetzung des 1s-Orbitals (0.88 statt 1).

2.4 Angeregte Zustände und deren Systematik

Angeregte Zustände spielen in vielerlei Hinsicht eine wichtige Rolle in der experimentellen und Computerchemie. Die Beobachtung und Berechnung angeregter Zustände ist wesentliches Hilfsmittel für die spektroskopische Untersuchung von Materie. Über die Jahre entwickelte sich eine systematische Bezeichnung der Zustände eines quantenmechanischen Systems, welche insbesondere mithilfe der Gruppentheorie leicht zu erarbeiten ist^[155]. Dies soll für die beiden einfachsten tetravalenten Actiniden mit f-Elektronen, Pa^{4+} und U^{4+} , explizit durchgeführt werden.

2.4.1 Sphärische Symmetrie

Für die folgende Erläuterung ist es sinnvoll, einen generischen Hamilton-Operator aufzustellen, der die wesentlichen Energiebeiträge eines realen chemischen Systems beinhaltet:

$$\hat{\mathcal{H}} \approx \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{\text{ee}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{LF}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{SOC}} \quad (2.52)$$

mit den Beiträgen für elektronische Abstoßung (ee), das Ligandenfeld (LF) und der Spin-Bahn-Kopplung (SOC). $\hat{\mathcal{H}}_0$ ist die Einteilchenenergie jedes Elektrons und für die folgende Betrachtung nicht von Interesse. Für Atome ($\hat{\mathcal{H}}_{\text{LF}} = 0$) existieren zwei Näherungen, welche jeweils zwei Extreme voraussetzen. Die erste ist die *LS*-Kopplung^[156] (nach ihren Entwicklern auch als Russell-Saunders-Kopplung bezeichnet), für die $\hat{\mathcal{H}}_{\text{ee}} \gg \hat{\mathcal{H}}_{\text{SOC}}$ gilt, und die zweite die *jj*-Kopplung^[157, 158], für die $\hat{\mathcal{H}}_{\text{ee}} \ll \hat{\mathcal{H}}_{\text{SOC}}$ gilt.

Die *LS*-Kopplung ist insbesondere für leichte Elemente anzuwenden, für die die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigbar klein ist. Auch wenn dies für schwere Elemente nicht mehr uneingeschränkt gilt, wird die *LS*-Kopplung dennoch sehr häufig angewendet. Hierbei werden die *z*-Projektionen der individuellen Eigen- und Orbitaldrehimpulse m_s und m_l der Elektronen aufsummiert:

$$M_S = \sum_i m_s(i) \quad (2.53)$$

$$M_L = \sum_i m_l(i) \quad (2.54)$$

Tabelle 2.4: Elektronenkonfigurationen und Level von Pa^{4+} und U^{4+} in LS - und jj -Kopplung.

		LS -Kopplung	jj -Kopplung
Pa^{4+}	Konfiguration	f^1	$\left(\frac{5}{2}\right)^1, \left(\frac{7}{2}\right)^1$
	Level	$^2F_{\frac{5}{2}}, ^2F_{\frac{7}{2}}$	$\left(\frac{5}{2}\right)^1_{\frac{5}{2}}, \left(\frac{7}{2}\right)^1_{\frac{7}{2}}$
	Anz. Zustände	14	14
U^{4+}	Konfiguration	f^2	$\left(\frac{5}{2}\right)^2, \left(\frac{7}{2}\right)^2, \left[\left(\frac{5}{2}\right)^1 \left(\frac{7}{2}\right)^1\right]$
	Level	$^1S_0, ^1D_2, ^1G_4, ^1I_6,$	$\left(\frac{5}{2}\right)^2_J: J = 0, 2, 4$
		$^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^3F_2,$	$\left(\frac{7}{2}\right)^2_J: J = 0, 2, 4, 6$
		$^3F_3, ^3F_4, ^3H_4, ^3H_5, ^3H_6$	$\left[\left(\frac{5}{2}\right)^1 \left(\frac{7}{2}\right)^1\right]_J: J = 1, 2, 3, 4, 5, 6$
	Anz. Zustände	91	91

wobei $m_s = \pm \frac{1}{2}$ und $m_l = +l, \dots, -l$ je nach besetzter Schale (s: $l = 0$, p: $l = 1$, d: $l = 2$, f: $l = 3, \dots$). Aus diesen Gesamtprojektionen können dann über die Ermittlung der Gesamteigen- und Gesamtorbitaldrehimpulse S und L die Atomterme ^{2S+1}L generiert werden, wofür verschiedene Methoden entwickelt wurden^[159–166]. Über die nachträgliche Kopplung von L und S (daher der Name) ergibt sich ein Gesamtdrehimpuls $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$, womit sich die Energielevel $^{2S+1}L_J$ ergeben, welche jeweils $(2J + 1)$ -fach entartet sind.

Die jj -Kopplung^[167–169] ist für Atome anzuwenden, in denen der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung viel höher als die Elektronenrepulsion ist, was nur teilweise für energetisch hoch angeregte Atome der Fall ist. Hierbei werden zuerst die Konfigurationen ermittelt, die sich durch die Aufspaltung der Schalen mit $l > 0$ (p, d, f, ...) in je zwei Unterschalen $j = l \pm \frac{1}{2}$ aufspalten und deren entsprechende Besetzung ergeben. Dies hat zur Folge, dass die Quantenzahlen m_s und m_l zu m_j aufsummiert werden, aus denen der Gesamtdrehimpuls j jedes einzelnen Elektrons ermittelt werden kann. Erst anschließend werden die einzelnen j -Werte gemäß $M_J = \sum_i m_j(i)$ miteinander gekoppelt, woraus sich die entsprechenden Gesamtdrehimpulse J des Atoms und damit die jj -Terme ergeben, welche ebenfalls $(2J + 1)$ -fach entartet sind.

Tabelle 2.5: Mithilfe der Weyl-Gleichung ermittelte Anzahl der Wurzeln für die An^{4+} -Ionen. Für die f-Schale ist $N = 7$; n und S sind jeweils angegeben.

	Singulett $S = 0$	Dublett $S = 1/2$	Triplett $S = 1$	Quartett $S = 3/2$	Quintett $S = 2$
Pa^{4+} ($n = 1$)		7			
U^{4+} ($n = 2$)	28		21		
Np^{4+} ($n = 3$)		112		35	
Pu^{4+} ($n = 4$)	196		210		35

Für die Ionen Pa^{4+} und U^{4+} mit ihren Konfigurationen $[Rn] 5f^1$ bzw. $[Rn] 5f^2$ ergibt sich die in Tab. 2.4 angegebene Zusammenfassung. Geschlossene Schalen, hier also $[Rn]$, können in jedem Fall vernachlässigt werden, da für sie $L = S = 0$ gilt. Mit Hilfe der Hundschen Regeln^[156] lässt sich der Grundzustandsterm bzw. -level für die LS-Kopplung ermitteln. Die erste Regel besagt, dass Terme mit höchsten S energetisch am niedrigsten liegen. Nach der zweiten Regel muss auch L maximal werden. Somit ergeben sich als Grundzustandsterm für U^{4+} 3H und für Pa^{4+} natürlich 2F , da es bloß diesen gibt. Die dritte Regel betrifft den J -Wert. Wenn die untersuchte Schale halb gefüllt ist oder weniger (für f also sieben Elektronen oder weniger), ist der Level mit niedrigstem J stabiler. Ist die Schale entsprechend mehr als halb gefüllt, ist das größere J stabiler. Die Grundzustandslevel sind demnach 3H_4 für U^{4+} und $^2F_{5/2}$ für Pa^{4+} .

Da die beiden Kopplungsarten die gleiche Physik beschrieben, müssen beide die gleiche Anzahl der Zustände ergeben, was durch die Summation der $(2J + 1)$ -fachen Entartung jedes Levels nachzuvollziehen ist. Weiterhin zeigt sich, dass die Komplexität rapide ansteigt. So sind für Np^{4+} (f^3) 364 Zustände und für Pu^{4+} (f^4) 1001 Zustände möglich.

Eine weitere wichtige Größe, insbesondere für die CASSCF-Berechnung, ist die der Wurzeln (aus dem Englischen *Roots*), welche sich aus jedem Term als $2L + 1$ berechnen lässt. Die Anzahl der Wurzeln lässt sich mit Hilfe der Weyl-Gleichung^[170] ermitteln:

$$K(n, N, S) = \frac{2S + 1}{n + 1} \binom{n + 1}{N/2 - S} \binom{n + 1}{N/2 + S + 1} \quad (2.55)$$

für n Elektronen in N Orbitalen mit dem Gesamtspin S . Hiernach ergeben sich die Zahlen in Tab. 2.5 für die untersuchten Actinid-Ionen.

2.4.2 Oktaedrische Symmetrie

Neben den atomaren Näherungen mit und ohne Spin-Bahn-Kopplung kann auch die Symmetrie der Umgebung berücksichtigt werden. Hierbei sind die Punktgruppe, die sich daraus ergebenden irreduziblen Darstellungen (kurz *Irreps*) und die Stärke des Ligandenfeldes ausschlaggebend für die Ermittlung der Terme. Dies soll am Beispiel der O_h -Punktgruppe für Pa^{4+} und U^{4+} ohne Spin-Bahn-Kopplung verdeutlicht werden^[163, 171].

Die Irreps der O_h -Punktgruppe sind A_{1g} , A_{1u} , A_{2g} , A_{2u} , E_g , E_u , T_{1g} , T_{1u} , T_{2g} , T_{2u} sowie $E_{1/2g}$, $E_{5/2g}$, $F_{3/2g}$, $E_{1/2u}$, $E_{5/2u}$, $F_{3/2u}$ der entsprechenden Doppelgruppe. Die Atomterme werden daher auch mit diesen Irreps bezeichnet, wobei oben links zusätzlich die Spin-Multiplizität $2S+1$ angegeben wird. Es gibt wiederum je eine Näherung für zwei Extrema: die „Starkfeld“-Näherung ($\hat{\mathcal{H}}_{ee} \ll \hat{\mathcal{H}}_{LF}$) und die „Schwachfeld“-Näherung ($\hat{\mathcal{H}}_{ee} \gg \hat{\mathcal{H}}_{LF}$). Beide Näherungen führen natürlich zur selben Menge an Termen.

Für die Schwachfeld-Näherung werden die Atomterme, welche im Ligandenfeld reduzible Darstellungen sind, in die Irreps der Punktgruppe zerlegt, siehe Tab. 71.10 von Referenz [172]. In der Starkfeld-Näherung wird erst die besetzte(n) Schale(n) durch das Ligandenfeld aufgespalten, die f-Schale ($l = 3$) in a_{2u} , t_{1u} , t_{2u} . Anschließend werden die verschiedenen Konfigurationen ermittelt und daraus die Irreps gebildet. Für Konfigurationen mit mehreren Elektronen werden die direkten Produkte der Irreps der Unterschalen gebildet und aus diesen wiederum die Irreps ermittelt. Die ermittelten Molekülterme durch die beiden Näherungen müssen die selbe Anzahl der Zustände wie die Atomterme ergeben, was zu berechnen ist über $(2S+1) \cdot x$, wobei x die Entartung der Irrep ist (A : $x = 1$, E : $x = 2$, T : $x = 3$). Tab. 2.6 fasst die Terme für Pa^{4+} und U^{4+} zusammen. Die Summe der Zustände ergibt 14 bzw. 91, wie es bereits für die Atomterme gefunden wurde.

Für die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung in Kombination mit der Ligandenfeldaufspaltung gibt es ebenfalls eine Stark- und eine Schwachfeldnäherung. Im Vorfeld ist es sinnvoll, statt der O_h -Symmetrie die O -Punktgruppe zu verwenden,

2.4 Angeregte Zustände und deren Systematik

Tabelle 2.6: Terme ohne Spin-Bahn-Kopplung für Pa^{4+} und U^{4+} im Ligandenfeld mit O_h -Symmetrie. Die erste Spalte enthält den Term, die zweite die Häufigkeit, die dritte die Anzahl der Zustände sowie die vierte und fünfte jeweils aus welchen Atomtermen (ohne Ligandenfeld) und welcher Unterkonfiguration (ohne Elektron-Elektron-Repulsion) diese stammen.

	Term	Anz.	Zustände	Ohne LF	Ohne EE
Pa^{4+}	$^2\text{A}_{2u}$	1	2	^2F	$(a_{2u})^1$
	$^2\text{T}_{1u}$	1	6	^2F	$(t_{1u})^1$
	$^2\text{T}_{2u}$	1	6	^2F	$(t_{2u})^1$
U^{4+}	$^1\text{A}_{1g}$	3	3	$^1\text{F } ^1\text{G } ^1\text{I}$	$(a_{2u})^2, (t_{1u})^2, (t_{2u})^2$
	$^1\text{A}_{2g}$	1	1	^1I	$(t_{1u})^1(t_{2u})^1$
	$^3\text{A}_{2g}$	1	3	^3F	$(t_{1u})^1(t_{2u})^1$
	$^1\text{E}_g$	3	6	$^1\text{D } ^1\text{G } ^1\text{I}$	$(t_{1u})^1(t_{2u})^1, (a_{2u})^1$
	$^3\text{E}_g$	1	6	^3H	$(t_{1u})^1(t_{2u})^1$
	$^1\text{T}_{1g}$	2	6	$^1\text{G } ^1\text{I}$	$(t_{1u})^1(t_{2u})^1, (a_{2u})^1(t_{2u})^1$
	$^3\text{T}_{1g}$	4	36	$^3\text{P } ^3\text{F } ^3\text{H } ^3\text{H}$	$(t_{1u})^1(t_{2u})^1, (a_{2u})^1(t_{2u})^1, (t_{1u})^2, (t_{2u})^2$
	$^1\text{T}_{2g}$	4	12	$^1\text{D } ^1\text{G } ^1\text{I } ^1\text{I}$	$(t_{1u})^1(t_{2u})^1, (a_{2u})^1(t_{1u})^1, (t_{1u})^2, (t_{2u})^2$
	$^3\text{T}_{2g}$	2	18	$^3\text{F } ^3\text{H}$	$(t_{1u})^1(t_{2u})^1, (a_{2u})^1(t_{1u})^1$

Tabelle 2.7: Spin-Bahn-gekoppelte Terme für Pa^{4+} und U^{4+} im Ligandenfeld mit O_h -Symmetrie. Die erste Spalte enthält den Term, die zweite die Häufigkeit, die dritte die Anzahl der Zustände sowie die vierte und fünfte jeweils aus welchem J -Wert (ohne Ligandenfeld) und welchem Term (ohne Spin-Bahn-Kopplung) diese stammen.

	Term	Anz.	Zustände	Ohne LF	Ohne SOC
Pa^{4+}	$\text{E}_{1/2u}$	1	2	7/2	$^2\text{T}_{1u}$
	$\text{E}_{5/2u}$	2	4	5/2, 7/2	$^2\text{A}_{2u}, ^2\text{T}_{2u}$
	$\text{F}_{3/2u}$	2	8	5/2, 7/2	$^2\text{T}_{1u}, ^2\text{T}_{2u}$
U^{4+}	A_{1g}	7	7	0, 4, 6	$^1\text{A}_{1g}, ^3\text{T}_{1g}$
	A_{2g}	3	3	3, 6	$^1\text{A}_{2g}, ^3\text{T}_{2g}$
	E_g	9	18	2, 4, 5, 6	$^1\text{E}_g, ^3\text{T}_{1g}, ^3\text{T}_{2g}$
	T_{1g}	9	27	1, 3, 4, 5, 5, 6	$^3\text{E}_g, ^1\text{T}_{1g}, ^3\text{T}_{1g}, ^3\text{T}_{2g}$
	T_{2g}	12	36	2, 3, 4, 5, 6, 6	$^3\text{A}_{2g}, ^3\text{E}_g, ^3\text{T}_{1g}, ^1\text{T}_{2g}, ^3\text{T}_{2g}$

da hier das Inversionszentrum und damit die Parität (u/g) entfällt. Diese wird erst im Nachhinein wieder hinzugefügt^[157].

Für die Starkfeldnäherung wird das direkte Produkt aus den Irreps des „Spin-Anteils“ (Singulett, Dublett,...) und den Irreps des „Bahn-Anteils“ (A_1, T_2, \dots) des jeweiligen Atomterms gebildet. Die Irreps für die Spin-Anteile lauten A_1 für Singulett, $E_{1/2}$ für Dublett, T_2 für Triplet und so weiter. Für Pa^{4+} müssen nun also die direkten Produkte von $E_{1/2}$ mit A_2, T_1 und T_2 gebildet und reduziert werden. Anschließend erhält jeder Term aufgrund des halbzahligen Gesamtspins eine ungerade Parität (u). Selbiges wurde für U^{4+} durchgeführt, wobei die Parität durch den ganzzahligen Spin gerade (g) ist. In der Schwachfeldnäherung wird die Irrep des J -Werts des jj -Terms in die Irreps der O -Punktgruppe reduziert, siehe Tab. 71.10 in [172]. Die Terme für Pa^{4+} und U^{4+} sind in Tab. 2.7 aufgeführt. Wieder ergeben sich 14 bzw. 91 Zustände, wie dies für die vorhergehenden Näherungen bereits der Fall war.

Über diese gruppentheoretische Untersuchung der Elektronenstruktur lässt sich zwar die Gesamtheit der Zustände und deren Zuordnung zu Termen und Leveln ermitteln, welche die Elektronen in einer vorgegebenen Konfiguration einnehmen können, jedoch lässt sich keine Aussage über die energetische Reihenfolge der Zustände treffen. Hierzu ist es nötig, Methoden wie Full-CI, CASSCF oder DMRG-SCF zu verwenden und die Spin-Bahn-Kopplung entweder im Nachhinein per CASSI oder QDPT oder bereits zu Beginn der Berechnung mit zwei- und vierkomponentigen Rechenmethoden zu berücksichtigen. Ersteres wurde in dieser Arbeit durchgeführt.

2.5 Details der Berechnungen

Die Strukturoptimierung der untersuchten Komplexe wurde soweit möglich basierend auf Einkristallstrukturdaten durchgeführt, da so eine sinnvolle Startstruktur gewährleistet werden kann. War dies nicht der Fall, wurden bereits optimierte Strukturen anderer Actinide verwendet. Sofern nicht weiter angegeben, wurde das Programmpaket TURBOMOLE, Version 7.3.1^[45], mit dem PBE-Funktional für alle Optimierungen verwendet. Für die Atome H, C, N, O, und Cl wurden die entsprechenden

def2-TZVPP-Basissätze verwendet. Wie in TURBOMOLE implementiert, wurden die inneren 28 (Ce) oder 60 (Th-Pu) Elektronen durch ein entsprechendes RECP implizit berücksichtigt und darüber hinaus die Valenzelektronen explizit mittels der def-TZVPP-Basissätze beschrieben. Neben der Verwendung von RECP's wurde eine weitere Verkürzung der Rechenzeit mit der RI-J-Näherung^[173] erreicht. Um die chemische Umgebung der Komplexe approximieren zu können und so realistische Bindungslängen erhalten zu können, wurde das *Conductor-like Screening Model* (COSMO) berücksichtigt^[174]. Hierbei wurde die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = \infty$ zur Simulation einer Festkörperumgebung oder $\epsilon = 7.6$ für das Lösungsmittel THF (Tetrahydrofuran) verwendet. Dispersionswechselwirkungen wurden mit Hilfe der semi-empirischen Näherung nach Grimme et al.^[116] der dritten Version (D3) berücksichtigt. Optimierte Strukturen wurden einer Frequenzanalyse unterzogen, um sie als Minima auf der Potentialhyperfläche zu identifizieren.

Die Bindungsanalyse wurde basierend auf den optimierten Komplexstrukturen durchgeführt. Um eine hohe Qualität der Wellenfunktion und damit der Elektronendichte zu gewährleisten, wurde mit dem Programm ORCA^[175], Version 4.0.1.2, eine All-Elektronenberechnung durchgeführt. Hierzu wurde das PBE0-Funktional verwendet. Die DKH-def2-Basissätze^[176] wurden für die Atome H, C, N, O und Cl eingesetzt, während für die Metalle Ce, Th-Pu die Basissätze SARC-DKH-TZVPP^[177, 178] verwendet wurden. Skalar-relativistische Effekte wurden mit der DKH2-Methode berücksichtigt. Eine beachtliche Verkürzung der Rechenzeit konnte durch den Einsatz der RIJCOSX-Methode^[179] erreicht werden. Die entsprechend nötigen Auxiliärbasen wurden automatisch generiert^[180].

Für die Dichtedifferenz-, NCI-, DORI- und QTAIM-Analysen wurden jeweils die mit ORCA berechneten Wellenfunktionen verwendet. Die NCI-Berechnung wurden mittels NCIPLOT^[151] durchgeführt. Der DORI sowie Dichtedifferenzen wurden mit Hilfe von MULTIWFN^[181], Version 3.6.1, berechnet. Die QTAIM-Analyse erfolgte mit DGRID^[182], Version 4.6, für alle Salen-Komplexe und mit AIMALL^[183], Version 17.11.14 für die PEBA-Komplexe. Obwohl zwei verschiedene Programme für die gleiche Aufgabe verwendet wurden, wurde durch zahlreiche Testrechnungen sichergestellt, dass die Programme beinahe identische Ergebnisse lieferten. Um den hohen Oszillationen der Elektronendichte in Kernnähe der schwereren Elemente Rechnung zu tragen, wurde ein ausreichend feines Gitter verwendet. Für DGRID wurde ein

Intervall von $5 \cdot 10^{-2}$ a.u. verwendet, während für AIMALL ein *very fine mesh* zum Einsatz kam.

CASSCF-Berechnungen wurden mit ORCA sowie OPENMOLCAS^[184] durchgeführt. ORCA bot sich für die atomaren Berechnungen sowie die der oktaedrischen Komplexe an, da hier die NEVPT2-Methode implementiert ist, welche genauere Ergebnisse liefert als die verwandte CASPT2-Methode. Entsprechend erfolgten die CAS(x ,7)SCF-Rechnungen mit x f-Elektronen des jeweiligen Actinids und, sofern benötigt, in Kombination mit NEVPT2 und Spin-Bahn-Kopplung via QDPT.

Für die molekularen Systeme wurde OPENMOLCAS verwendet, welches einen robusten Optimierer für CASSCF besitzt und hiermit DMRG-Berechnungen möglich sind. Zu Beginn wurde eine *Restricted* HF-Berechnung des Komplexes ohne f-Elektronen durchgeführt, was eine gute Lokalisierung der f-Orbitale erlaubte. Hierbei wurde für alle Atome der jeweilige ANO-RCC-Basisatz^[46] und für die Minimierung des Rechenaufwands die RICD-Näherung^[185] benutzt. Daraufhin wurde für jeden Spin-Zustand des jeweiligen Actinids im untersuchten Komplex unter Berücksichtigung aller Roots (siehe oben) eine separate CAS(x ,7)SCF-Berechnung mit anschließender CASPT2-Rechnung durchgeführt. Für die CASPT2-Berechnung wurde ein *imaginary shift* von 0.1 verwendet, um *intruder states* zu vermeiden^[186]. Via CASSI wurden daraufhin sämtliche Spin-Zustände miteinander gekoppelt und hieraus ein elektronisches Spektrum simuliert.

Für die DMRG-CI-Berechnungen (ohne Optimierung der MO-Koeffizienten) wurden die CASSCF-Orbitale einer Split-Lokalisierung mittels der Pipek-Mezey-Methode^[137] unterzogen, d.h. die inaktiven (doppelt besetzten) Orbitale wurden untereinander lokalisiert sowie die virtuellen (unbesetzten) Orbitale untereinander. Diese lokalisierten Molekülorbitale wurden visuell analysiert um einen erweiterten aktiven Raum bilden zu können, mit welchem dann die DMRG-CI-Berechnung durchgeführt wurde. Es wurden für alle Komplexe vier Sweeps und eine maximale Anzahl an Zuständen $m_{\text{state}} = 250$ verwendet. Die verwendete Anzahl der Wurzeln entspricht der, die sich aus dem energetisch tiefsten *LS*-Term ergeben, d.h. 7 für den Pa, 11 für U, 13 für Np sowie 13 für Pu. Die DMRG-Berechnungen wurden mit QCMAQUIS^[187] durchgeführt, welches über OPENMOLCAS bedient wurde.

Für die Visualisierung optimierter Molekülstrukturen sowie Dichtedifferenzen, NCI und DORI wurde VMD^[188], Version 1.9.3, verwendet. Kristallstrukturen wurden mit VESTA^[189] erstellt. Graphen, Diagramme usw. wurden mit PYTHON3 und der Visualisierungsbibliothek MATPLOTLIB erstellt. Für die Berechnung und Visualisierung von $s_i(1)$ und I_{ij} als Ergebnis einer DMRG-Berechnung wurde eine angepasste Version des Skripts *mutinf.py* der QCMAquis-Python-Skriptsammlung verwendet.

Die experimentellen Daten für die PEBA-Komplexe stammen von Sebastian Fichter. Entsprechende Details über die Synthese, Kristallstrukturen, analytische Ergebnisse etc. sind in Ref. [190] nachzulesen. Die Salen-Komplexe wurden von Thomas Radoske synthetisiert und charakterisiert^[191].

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Bindungsanalyse der Actinide mit (S)-PEBA

Wie in Abschnitt 2.1.1 eingeführt, soll die chemische Bindung, die Actinide mit verschiedenen Donor-Atomen ausbilden können, untersucht werden. In diesem Abschnitt soll die Kovalenz der Metall-Ligand-Bindung in den Komplexen $[\text{MCl}((\text{S})\text{-PEBA})_3]$ und $[\text{MN}_3((\text{S})\text{-PEBA})_3]$ für die Actinidenserie Th bis Pu mit Hilfe von Ansätzen der Realraumbindungsanalyse untersucht und mit den experimentellen Beobachtungen verglichen werden. Um einen Eindruck zu den Unterschieden zwischen 4f- und 5f-Metallen zu gewinnen, wird auch Ce als Metallzentrum untersucht. Weiterhin soll der Einfluss von Cl^- bzw. N_3^- auf die Bindungssituation analysiert werden. Teile der in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse sind veröffentlicht in: R. Kloditz, S. Fichter et al., „Series of Tetravalent Actinide Amidinates: Structure Determination and Bonding Analysis“ *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 15670.

3.1.1 Strukturelle Analyse

Die Komplexe $[\text{MCl}((\text{S})\text{-PEBA})_3]$ mit $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}, \text{U}, \text{Np}$ sowie $[\text{MN}_3((\text{S})\text{-PEBA})_3]$ mit $\text{M} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}$ konnten synthetisiert und mithilfe der Einkristall-Röntgendiffraktometrie (SC-XRD) die Komplex- und Kristallstrukturen bestimmt werden. Sämtliche Verbindungen bilden isostrukturelle Komplexe aus, was eine direkte Vergleichbarkeit der Bindungssituation in den folgenden Abschnitten gewährleistet. Die Komplexstrukturen der U-Komplexe sind beispielhaft in Abb. 3.1 dargestellt. Jeder der drei PEBA-Liganden bindet das Metall in der Äquatorialebene bidentat und das jeweilige Gegenion Cl^- bzw. N_3^- bindet axial, was insgesamt eine siebenfache Koordination des Metalls ergibt. Für den N_3 -Komplex fällt weiterhin auf, dass das Azid gewinkelt an das Metall bindet, der Bindungswinkel M-N-N also kleiner als

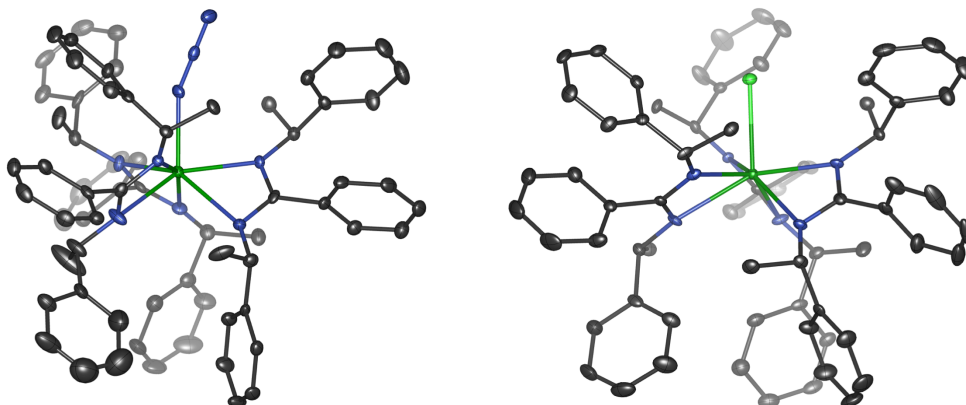


Abb. 3.1: Röntgenographisch bestimmte Komplexstruktur von $[UX((S)\text{-PEBA})_3]$ mit $X = \text{Cl}$ (links) und N_3 (rechts). U = dunkelgrün, Cl = hellgrün, N = blau, C = schwarz.

180° ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die terminalen Stickstoffe die kovalente Bindung über $2p\text{-}\pi$ -Orbitale eingehen, die senkrecht zur Bindungsachse stehen.

Dass der Bindungswinkel dennoch nahe bei 180° liegt, ist nun auf die sterischen Wechselwirkungen der PEBA-Liganden zurückzuführen. Zusätzlich zu den experimentell untersuchten Komplexen wurden für beide Reihen die Komplexe mit Pa und Pu sowie der $[\text{CeCl}((S)\text{-PEBA})_3]$ mit Hilfe der DFT strukturoptimiert, womit eine Analyse der Strukturen und Bindungslängen für die komplette Serie der Metalle Ce, Th, Pa, U, Np und Pu untersucht werden können. Für die Optimierung wurde das PBE-Funktional verwendet sowie zur Simulation der Kristallpackung das COSMO-Modell mit der dielektrischen Konstante $\epsilon = \infty$. Die grundsätzliche Struktur der Komplexe hat sich dabei nur unwesentlich verändert. Die gemittelten Bindungslängen für die experimentell untersuchten und der optimierten Komplexe sind in Abb. 3.2 dargestellt. Zusätzlich wird der Verlauf der ionischen Bindungslängen basierend auf den Ionenradien von David^[192] für die Metalle und von Shannon^[193] für N gezeigt. Alle M–N-Bindungen der PEBA-Liganden folgen dem Verlauf der ionischen Bindungslängen. Dies spricht dafür, dass die Bindungen einen starken ionischen Charakter aufweisen. Weiterhin zeigt sich eine asymmetrische Bindung der Liganden an das Metallzentrum mit einer kurzen und einer längeren Bindung. Dies kann mit der Präsenz des Chlorid- bzw. Azid-Ions erklärt werden. Diese schieben die benachbarten Phenyl-Ringe auseinander und verschaffen sich Platz. Dies sorgt

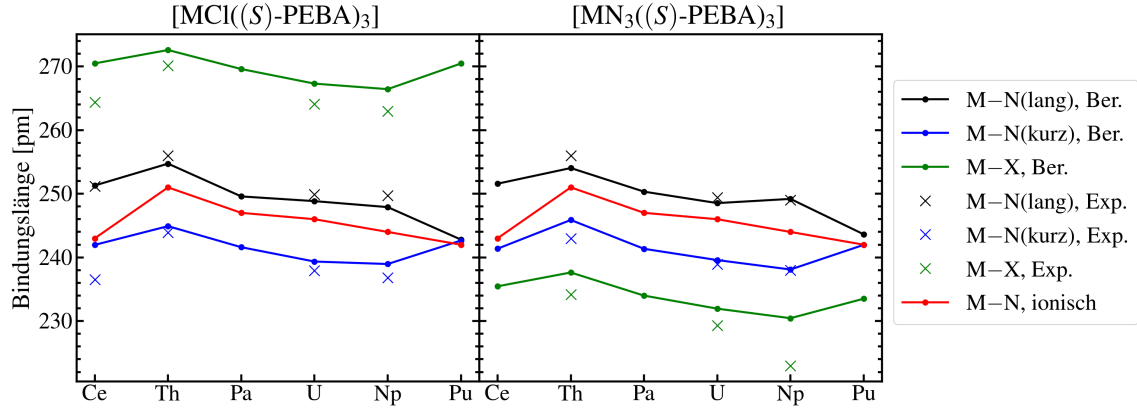


Abb. 3.2: Bindungslängen von $[UX((S)\text{-PEBA})_3]$ mit $X = \text{Cl}$ (links) und N_3 (rechts). Kreuze = experimentelle Werte, Linien = berechnete Werte, rote Linien = M–N–Bindungslängen nach Ionenradien von David^[192] (M) und Shannon^[193] (N).

für eine Verschiebung der PEBA-Liganden in die entgegengesetzte Richtung, was die Bindung auf der anderen Seite verkürzt.

Der Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Bindungslängen ergibt, dass der generelle Trend der experimentellen Strukturen sehr gut wiedergegeben wird, sich jedoch in den absoluten Werten Unterschiede ergeben. In der Berechnung ist der Unterschied zwischen den langen und den kurzen Bindungslängen größer (also die langen länger, die kurzen kürzer) sowie die Bindungen zum Chlorid- bzw. Azid-Ion durchweg länger. Dies kann auf die fehlende explizit modellierte Kristallpackung zurückgeführt werden, welche einen gewissen Druck direkt auf die Chlorid- und Azid-Ionen auswirkt, wodurch die Bindung im Experiment kürzer ist. Die PEBA-Liganden können diesen Druck der Kristallpackung jedoch derart nivellieren, dass die M–N-Bindung weniger betroffen ist.

Einzige Ausnahme dieser Reihe bildet der Pu-Komplex. Hier binden die PEBA-Liganden sehr symmetrisch und die Pu–Cl- bzw. Pu–N₃-Bindung ist länger, als nach den Ionenradien zu erwarten wäre. Möglicherweise ist der ionische Radius des Pu mittlerweile so klein, dass die PEBA-Liganden so nahe an Pu herankommen, dass diese das Cl[–]- bzw. N₃[–]-Ion verdrängen, womit deren Einfluss sinkt. Der sinkende Einfluss sorgt wiederum für eine symmetrischere Anordnung der PEBA-Liganden. Damit handelt es sich nicht um einen elektronischen sondern einen sterischen Ef-

fekt. Bisher konnte der Komplex jedoch nicht röntgenographisch untersucht werden, was die berechneten Werte bestätigen könnte. Neben der Strukturanalyse soll im folgenden Abschnitt die Metall-Ligand-Bindung mit QTAIM und NPA untersucht werden, was die bisherigen Erkenntnisse erweitern kann.

3.1.2 Quantitative Bindungsanalyse

Nach einer eingänglichen strukturellen Analyse soll nun die Stärke der Metall-Ligand-Bindungen quantifiziert werden. Dies geschieht auf zwei Weisen. Zum einen wird eine QTAIM-Analyse durchgeführt, um die Art und Stärke der Bindungen zu untersuchen. Als zweites wird mit Hilfe der NPA eine Aussage über die Herkunft der Kovalenz getroffen.

Über die Definition von Atomen innerhalb des Moleküls ist es möglich sowohl atom-basierte Kennzahlen wie die Atomladung q oder bindungsbezogene Kennzahlen zwischen zwei Atomen wie den Delokalisierungsindex δ zu definieren (siehe Abschnitt 2.3.1). Die Trends dieser beiden Größen sind für die hier untersuchten Komplexe in Abb. 3.3 grafisch dargestellt.

Die Ladung steigt von Ce zu Th und nimmt dann gleichmäßig bis Pu ab. Eine mögliche Erklärung hierfür kann über die Betrachtung der ionischen Radien erarbeitet werden, wie sie in Abb. 3.3 aufgetragen sind. Ein kleiner Radius bei gleicher Ladung (formal +4 für alle Metalle) führt zu einer hohen positiven Ladungsdichte, welche wiederum eine starke elektronenziehende Wirkung auf die negativ geladenen Liganden besitzt. Dementsprechend nimmt die Ladungstrennung und damit auch die Ionizität der Bindung von Th zu Ce bzw. zu Pu ab. Insbesondere Ce und Pu weisen vergleichbare Werte auf, was dafür spricht, dass diese beiden Elemente besonders stark elektronenziehend wirken, oder mit anderen Worten zum dreiwertigen Oxidationszustand neigen. Dies wurde bereits von Kerridge für die Komplexe $M(\text{COT})_2$ mit $M = \text{Ce}, \text{Th}, \text{Pu}$, beschrieben^[144], wo ebenfalls eine starke Lokalisierung von Ligand-Elektronen um Ce und Pu im Gegensatz zu Th beobachtet wurde. Eine Aussage über den Charakter der Bindung lässt sich jedoch nur indirekt treffen. Da der Delokalisierungsindex δ als Maß der Bindungsordnung interpretiert werden kann^[143], siehe Abschnitt 2.3.1, ist es möglich die Stärke der Metall-Ligand-Bindung

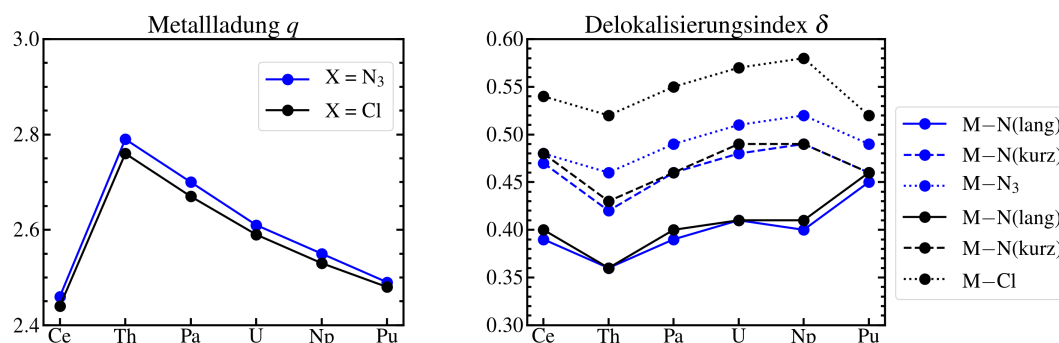


Abb. 3.3: QTAIM-Ladungen q der Metallzentren sowie Delokalisierungsindizes aller Bindungen für $[MX((S)\text{-PEBA})_3]$ mit $X = Cl$ (schwarz) und N_3 (blau). Angaben sind in atomaren Einheiten.

zu analysieren. Eine typische kovalente Bindung (bspw. C–C) hat Werte für δ um 1. Demnach können die M–N-Bindungen mit Werten ~ 0.45 als stark ionisch betrachtet werden. Ähnliches gilt für die M–N₃- und M–Cl-Bindung, welche ebenfalls Werte weit unter 1.0 erreichen.

Die Trends der Delokalisierungsindizes sind mit denen der berechneten Bindungslängen vergleichbar. Eine kurze Bindungslänge korreliert mit einem hohen Wert für δ und damit einer erhöhten Kovalenz. Wird δ für die Actinid–N-Bindungen zum gleichen PEBA-Liganden aufaddiert, besitzt Th mit 0.79 den niedrigsten Wert, gefolgt von Pa (0.86), U und Np (je 0.90) sowie Pu (0.92), was wie bereits für die Metallladungen für einen höheren Austausch von Elektronen und damit für eine höhere Kovalenz spricht, wobei der Unterschied zwischen U, Np und Pu sehr gering ist. Das 4f-Block-Analogon Ce liegt mit 0.88 ebenfalls deutlich höher als Th. Zwischen den Komplexen mit Chlorid bzw. Azid ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Allerdings ist die M-Azid-Bindung allgemein etwas weniger kovalent als die M-Chlorid-Bindung. Dies kann durch eine höhere Polarisierung des sehr weichen Cl^- erklärt werden, womit ein großer Teil der Elektronendichte auf das Metallzentrum übertragen wird.

Nachdem nun die Stärke der Bindungen auf teilweise Kovalenz zurückgeführt werden konnte, soll nun der Ursprung der Kovalenz (also die beteiligten Orbitale) identi-

Tabelle 3.1: Natürliche Ladung q und berechnete Elektronenkonfiguration der Metalle in $[\text{MX}((S)\text{-PEBA})_3]$ mit $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th-Pu}$ sowie $\text{X} = \text{Cl}^-$ (obere Hälfte), N_3^- (untere Hälfte). Die entsprechenden Schalen sind in Klammern angegeben. Die vorletzte Spalte enthält die Summe der f-Überschüsse (Differenz zwischen formaler und berechneter f-Besetzung) der Valenz- und Rydbergschale.

Metall	s-Besetzung	d-Besetzung	f-Überschuss	q
Ce	0.18 (6s)	1.20 (5d)	0.83 (4f + 5f)	+1.80
Th	0.19 (7s)	1.09 (6d)	0.81 (5f + 6f)	+1.80
Pa	0.22 (7s)	1.11 (6d)	1.01 (5f + 6f)	+1.65
U	0.22 (7s)	1.16 (6d)	1.03 (5f + 6f)	+1.58
Np	0.22 (7s)	1.13 (6d)	1.02 (5f + 6f)	+1.61
Pu	0.22 (7s)	1.05 (6d)	0.98 (5f + 6f)	+1.72
Ce	0.17 (6s)	1.16 (5d)	0.84 (4f + 5f)	+1.86
Th	0.18 (7s)	1.05 (6d)	0.80 (5f + 6f)	+2.00
Pa	0.21 (7s)	1.07 (6d)	0.94 (5f + 6f)	+1.80
U	0.20 (7s)	1.12 (6d)	1.01 (5f + 6f)	+1.68
Np	0.21 (7s)	1.10 (6d)	1.01 (5f + 6f)	+1.69
Pu	0.21 (7s)	1.02 (6d)	1.00 (5f + 6f)	+1.78

ziert werden, wozu die natürliche Populationsanalyse (NPA) genutzt wird. Hierzu sind die Besetzungen der Valenzschalen in Tab. 3.1 zusammengestellt.

Die $(n-1)f$ -Schale, also 6f für die Actiniden, ist im Rahmen dieser Methode als Rydbergschale gekennzeichnet und sollte daher fast unbesetzt sein und eine vernachlässigbare Rolle in der Bindung spielen. Dies ist jedoch bei den Komplexen in dieser Arbeit nicht der Fall für diejenigen Actiniden mit f-Elektronen, also Pa bis Pu. Erste Rechnungen legen den Verdacht nahe, dass dies durch die hohe Koordinationszahl (hier 7) verursacht wird, wodurch eine Polarisierung der 6f-Orbitale notwendig ist, um ein energetisches Optimum zu erreichen, was zu einer hohen Besetzung werden. Da somit die Besetzung der $(n-1)f$ -Schale nicht vernachlässigt werden kann, wird diese mit dem Überschuss der $(n-2)f$ -Schale, also dem Unterschied zur formalen Besetzung (siehe Abschnitt 2.1.1), kombiniert^[194]. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit als f-Überschuss bezeichnet.

Die Besetzung der 6s- bzw. 7s-Schale ist mit Werten von rund 0.2 relativ gering und weitgehend konstant über die Serie. Diese Schale spielt für die Bindungssituation

also nur eine untergeordnete Rolle. Von wesentlichem Interesse sind hingegen die d- und f-Schalen. Von allen Komplexen besitzt das Ce die höchste d-Besetzung (1.20) aber mit 0.83 einen geringeren f-Überschuss. Die d-Orbitale sind hier also wesentlich stärker an den Bindungen beteiligt als die f-Orbitale. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, wonach die f-Orbitale in den Lanthaniden stark kontrahiert werden und nicht an der chemischen Bindung der Lanthanide beteiligt sind^[195].

Entlang der Serie steigt die d-Besetzung von 1.05 für Th auf 1.16 (N_3 -Komplex) bzw. 1.12 (Cl-Komplex) für U und sinkt dann wieder bis zum Pu auf 1.05/1.02. Der f-Überschuss steigt ebenfalls bis U und sinkt im Falle des N_3 -Komplexes von 1.03 auf 0.98 bzw. bleibt weitgehend konstant im Falle des Cl-Komplexes. Wie es bereits aus den QTAIM-Daten geschlossen wurde, ist die Wechselwirkung der f-Orbitale der Actiniden Pa bis Pu mit den Liganden wesentlich stärker als bei Th bzw. Ce, sodass die f-Orbitale für die Ausbildung der chemischen Bindung gleichermaßen wichtig sind wie die d-Orbitale. Das Maximum der Kovalenz liegt hier bei U mit nur geringen Unterschieden zu Np. Dies deckt sich weitgehend mit der QTAIM-Analyse, wo U, Np und Pu die höchste Kovalenz aufwiesen.

In diesem Abschnitt wurde die chemische Bindung zwischen den Metallen Ce sowie Th-Pu und dem koordinierenden N im Komplex $[\text{MX}((\text{S})\text{-PEBA})_3]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3$ untersucht. Hierbei wurden zu Beginn eine strukturelle Analyse und eine Bewertung der Bindungslängen durchgeführt, um eine Aussage über die Stärke der Bindung treffen zu können. Hierbei wurde offensichtlich, dass die PEBA-Liganden starke sterische Effekte auf die Komplexstruktur aufweisen, welche in Kombination mit Cl^- bzw. N_3^- zu einer asymmetrischen Koordination an das Metallzentrum führen. Ausschließlich für Pu wurde dies nicht beobachtet, wobei hier noch die experimentelle Bestätigung fehlt. Darüber hinaus konnte mit Hilfe der quantitativen Methoden QTAIM sowie NPA die Art bzw. der Ursprung der Kovalenz untersucht werden. Ein Unterschied im Einfluss von Cl^- bzw. N_3^- konnte anhand dieser Methoden nicht beobachtet werden. Bzgl. der Trends entlang der Actinid-Serie wurde gefunden, dass die von Th gebildeten Bindungen den ionischsten Charakter aufweisen. Es folgen dann Ce und Pa in der Reihe der Stärke der Kovalenz, welche für U, Np und Pu am ausgeprägtesten ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass für die Actinide sowohl die d- als auch die f-Orbitale wesentlich für die kovalente Bindung

verantwortlich sind, wohingegen im Ce die d-Orbitale eine deutlich größere Rolle als die f-Orbitale spielen.

3.2 Die Kovalenz der Bindungen in $[M(\text{Salen})_2]$, $M = \text{Ce, Th-Pu}$

Im Gegensatz zu (S)-PEBA bietet Salen die Möglichkeit zwei verschiedene koordinierende Atome, N und O, im gleichen Molekül und daher in direkter Konkurrenz am gleichen Metallzentrum zu untersuchen. Insofern ergeben sich zusätzlich zum Unterschied zwischen N und O hier die gleichen Fragestellungen wie im vorigen Abschnitt: Welche Trends der Kovalenz finden sich entlang der Actinid-Serie und welcher Unterschied besteht zwischen Lanthaniden (hier Ce) und den Actiniden? Dies geschieht hier über verschiedene Analysemethoden, welche in der Lage sind die chemische Bindung und deren Kovalenz von vielen möglichen Seiten zu beleuchten. Zu Beginn wird eine strukturelle Analyse und ein Vergleich mit vorhandenen experimentellen Daten durchgeführt. Daraufhin folgt eine qualitative Analyse durch die Visualisierungen von NCI, DORI und Dichtedifferenzen. Eine quantitative Analyse erfolgt im Anschluss mit QTAIM, IQA und NPA, welche Stärke, Art und Ursprung der Kovalenz der Bindungen quantifizieren. Ergebnisse dieses Abschnitts wurden publiziert in: R. Kloditz et al. „Comprehensive bonding analysis of tetravalent f-element complexes of type $[M(\text{salen})_2]$ “, *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 2514.

3.2.1 Strukturelle Analyse

Die experimentell untersuchten Komplexe $[M(\text{Salen})_2]$ mit $M = \text{Ce, Th, U, Np}$ und Pu bilden eine isostrukturelle Konformation aus, bei der zwei Salen-Moleküle meridional um das Metall angeordnet sind. Durch die Vierzähigkeit des Liganden wird so eine achtfache Koordination des Metalls erreicht. Durch diese strukturellen Ähnlichkeiten wird im Folgenden nur die Struktur des Th- und U-Komplexes eingehender vorgestellt (siehe Abb. 3.4, oben). Die Punktsymmetrie für die Komplexe ist C_2 , wobei der Th-Komplex wesentlich näher an der S_4 -Symmetrie liegt als der U-Komplex. Eine mögliche Erklärung kann über die Kristallpackung gefunden werden,

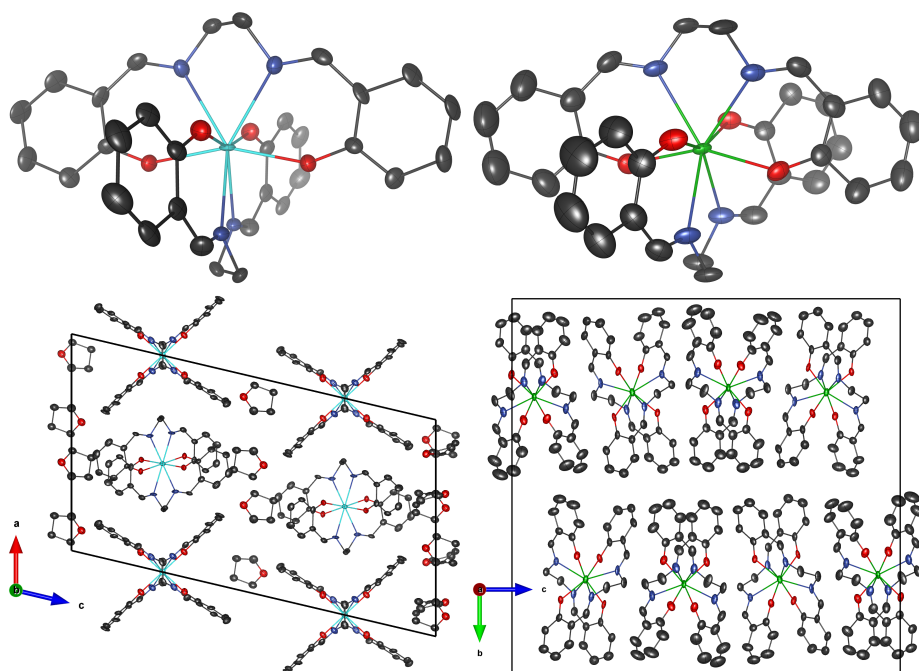


Abb. 3.4: Oben: Experimentell bestimmte Strukturen der Komplexe $[\text{Th}(\text{Salen})_2]$ (links) und $[\text{U}(\text{Salen})_2]$ (rechts). N = blau, O = rot, Th = cyan, U = grün, C = schwarz. H-Atome sind nicht abgebildet. Unten: Kristallstrukturen von $[\text{Th}(\text{Salen})_2]$ (links) und $[\text{U}(\text{Salen})_2]$ (rechts). Die Kristallstruktur von $[\text{Th}(\text{Salen})_2]$ enthält pro Komplex zwei THF-Moleküle.

siehe Abb. 3.4, unten. Die Kristallstruktur des Th-Komplexes enthält pro Komplex zwei weitere THF-Moleküle, welche die Komplex-Moleküle an einer dichteren Packung hindern, wie sie für den U-Komplex beobachtet wird. Dies führt wiederum dazu, dass die Phenyl-Ringe im Th-Komplex weit voneinander entfernt sind als im U-Komplex.

Die jeweils vier M–O- und M–N-Abstände können in je zwei längere und zwei kürzere eingeteilt werden, welche durch die Kristallpackungen zustande kommen. Diese Bindungen sind in Abb. 3.5 gegen die Ionenradien der Metalle aufgetragen. Es ist zu beobachten, dass die Abweichung zwischen kurzer und langer M–O- bzw. M–N-Bindung für die kleineren Metalle (Ce, Np, Pu) größer sind (~ 10 pm) als für Th und U (~ 3 pm). Dies ist ein Hinweis auf sterische Abstoßungen zwischen den komplexierenden Salenliganden, da ihre Bindungstasche zu groß für die kleineren Metalle zu sein scheint. Beim Vergleich der experimentellen Daten mit ioni-

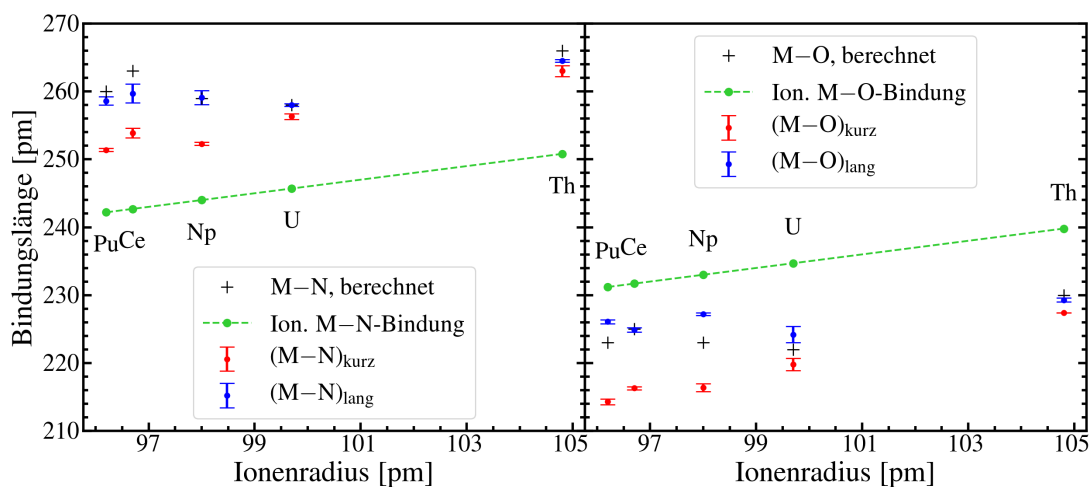


Abb. 3.5: Gemittelte experimentelle M–N- und M–O-Abstände für alle Komplexe (im Festkörper) in pm mit Fehlerbalken. Rot = kurz, blau = lang. Grün = Ionische Bindungslängen nach Radien von David^[192] und Shannon^[193] ($r(\text{M}) + r(\text{O})$ bzw. $r(\text{M}) + r(\text{N})$). Schwarzes +: DFT-optimierte Bindungslängen (in Lösung).

schen Bindungen, welche auf den Ionenradien von David^[192] (für Ce, Th, U, Np und Pu) und Shannon^[193] (für N und O) basieren, fällt eine starke Abweichung auf, wonach die experimentellen M–O-Bindungen kürzer als die ionischen Bindungen und die M–N-Bindungen dagegen länger sind. Dies deutet bereits darauf hin, dass die M–O-Bindungen kovalenten Anteil besitzen könnten. Um jedoch sicherzustellen, dass nicht sterische Effekte hierfür verantwortlich sind, ist eine tiefere Analyse notwendig. Die wird durch die Verwendung von quantenchemischen Methoden ermöglicht, welche in den nächsten Abschnitten angewendet werden.

Strukturoptimierungen basierend auf DFT wurden für alle $[\text{M}(\text{Salen})_2]$ -Komplexe mit $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th-Pu}$ durchgeführt. Hierbei wurde das PBE-Funktional verwendet in Kombination mit dem COSMO-Modell mit der entsprechenden dielektrischen Konstante für das Lösungsmittel, welches in den Experimenten verwendet wurde. Dies hat den Grund, dass dadurch mögliche sterische Effekte der Kristallpackung keine Rolle spielen. Die optimierten Bindungslängen sind in Abb. 3.5 mit aufgetragen und liegen näher am Satz der längeren jeweiligen M–O- und M–N-Bindungslängen. Dies ist zu erwarten, da Packungseffekte nicht berücksichtigt wurden, welche die Komplexe komprimieren. Der Trend entlang der Ionenradien der Metalle, welcher für

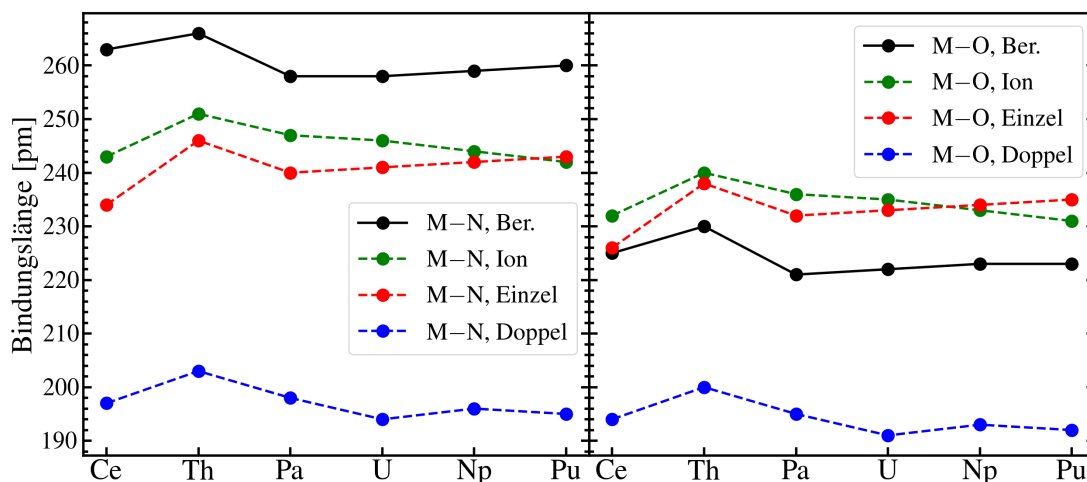


Abb. 3.6: Optimierte M–O- und M–N-Abstände in pm (schwarz) im Vergleich mit Einfach- (rot), Doppel- (blau) und ionischen (grün) Bindungen.

die experimentellen Werte beobachtet wurde, ist jedoch weiterhin intakt. Daraus ist zu schließen, dass die Packungseffekte die Bindungen verkürzen, aber darüber hinaus keinen wesentlichen Einfluss auf die chemische Umgebung der Metallzentren haben. In Lösung können die Salen-Moleküle weiter expandieren, was zu größeren Metall-Ligand-Bindungen führt. Das PBE-Funktional zeigt jedoch weiterhin zufriedenstellende Bindungslängen und wurde daher für die Optimierung der untersuchten Komplexe verwendet.

Eine andere Perspektive auf die optimierten Bindungslängen ist in Abb. 3.6 gezeigt, wobei zusätzlich der Pa-Komplex für eine vollständigere Analyse mit hinzugenommen wurde. Die gemittelten M–O- und M–N-Abstände sind zum Vergleich mit den Abständen aus tabellierten Werten für Ionenradien sowie Kovalenzradien für Einfach-^[196] und Doppelbindungen^[197] grafisch dargestellt. Die Ce–O- und Ce–N-Bindungslängen sind 5 bzw. 3 pm kürzer als die entsprechenden Bindungen zu Th, was auch durch die tabellierten Werte wiedergegeben wird. Obwohl der Anstieg von Ce zu Th nicht so hoch ist, wie von den tabellierten Werten vorhergesagt, kann dies durch die größere Anzahl an Elektronen im Th-Atom erklärt werden, welche zu einer erhöhten elektronischen Abstoßung führen und damit zu einer größeren Elektronenwolke. Vom Th zu Pa fallen die Bindungslängen auf 258 (Pa–N) bzw.

221 pm (Pa–O) ab, was bereits für einen möglichen kovalenten Bindungscharakter unter Beteiligung des nun vorhandenen 5f-Elektron spricht. Dies wird durch die weitere Analyse genauer ausgeführt.

Für den Übergang von Pa zu Pu zeigen die ionischen und kovalenten Bindungslängen unterschiedliche Trends. Die Ionenradien der Metalle nehmen ab, was die Konsequenz der stärkeren Anziehung zwischen den Elektronen und den immer stärker positiv geladenen Kernen ist. Dieser Trend ist hier jedoch abgeschwächt und sogar umgekehrt durch die ansteigende elektrostatische und Pauli-Abstoßung der wachsenden Zahl an Valenzelektronen, die zu einem Anstieg der Kovalenzradien um 2 pm führen. Da die optimierten Bindungslängen den Kovalenzradien folgen, spricht die Tendenz für einen kovalenten Bindungscharakter.

Ein großer Unterschied ist zwischen den M–N- und M–O-Abständen zu beobachten. Die M–N-Abstände sind wesentlich größer als die entsprechenden M–O-Abstände sowie die M–N-Abstände basierend auf den tabellierten Werten, wohingegen die M–O-Abstände zwischen den Kovalenzradien der Einfach- und der Doppelbindung liegen. Das kann durch eine stärkere Wechselwirkung zwischen M und O erklärt werden, was in den folgenden Abschnitten genauer untersucht wird.

Allgemein ist die Identifizierung einer möglichen kovalenten Wechselwirkung ausschließlich basierend auf den Bindungslängen nicht möglich, da viele Effekte, z.B. sterische Hinderungen berücksichtigt werden müssen. Daher ist eine tiefergehende Analyse der elektronischen Struktur notwendig.

3.2.2 Qualitative Bindungsanalyse

Dichtedifferenzen

Elektronendichtedifferenzen bieten eine chemisch intuitive grafische Darstellung der Verschiebung der Elektronendichte bei der Bildungsreaktion des Komplexes. Bereiche mit positiver Differenz, Indikation einer Ansammlung von Elektronendichte, sind grün gefärbt, Bereiche mit negativer Differenz, also entsprechende Abnahme von Elektronendichte, sind rot gefärbt. Eine Abbildung für alle untersuchten Komplexe sind in Abb. 3.7 dargestellt. Entlang der Serie kann ein klarer Unterschied zwischen den Komplexen ohne f-Elektronen (Ce und Th) und den Komplexen mit f-Elektronen (Pa–Pu) beobachtet werden, da diese durch die koordinierenden Li-

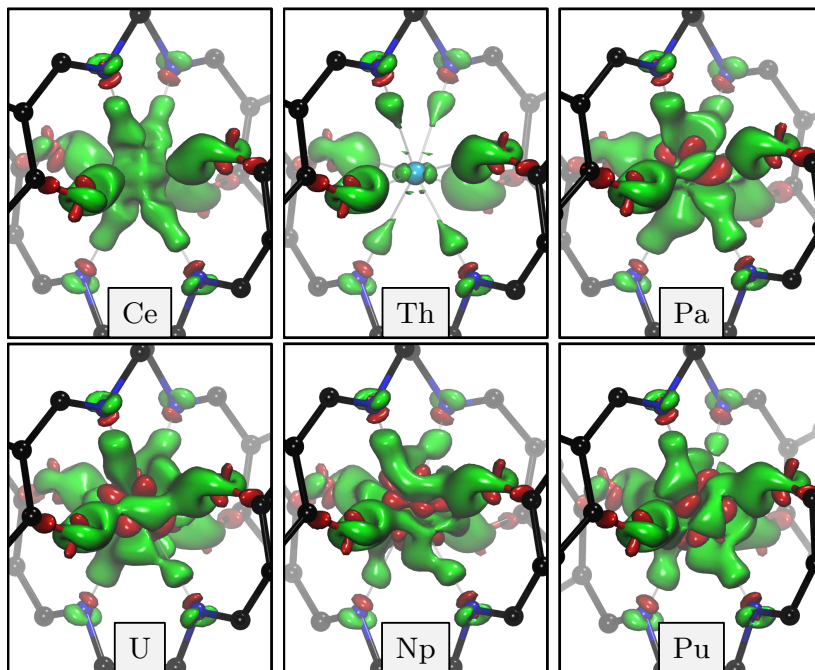


Abb. 3.7: Darstellung der Elektronendichtedifferenz $\tilde{\rho}$ für $[M(\text{Salen})_2]$ mit $M = \text{Ce, Th-Pu}$. Isoflächen bei $\tilde{\rho} = +0.015$ (grün), $\tilde{\rho} = -0.015$ (rot).

gandenatome stark polarisiert werden was durch große Bereiche mit positiven wie negativen Dichtedifferenzen zu erkennen ist. Der positive Bereich um Ce deutet eine höhere Ansammlung von Elektronendichte im Vergleich zu Th an. Dies ist eine Konsequenz aus dem kleineren Radius und damit einer höheren positiven Ladungsdichte des Ce^{4+} , die die Elektronen der koordinierenden Atome stärker anzieht. Dies wird durch die QTAIM-Analyse bestätigt (siehe unten).

Die N-Atome in allen Komplexen zeigen Bereiche negativer und positiver Differenz, welche jeweils einen σ -Bindungscharakter und einen π -Rückbindungscharakter implizieren, wobei beide recht schwach sind. Eine höhere Bindungsstärke wird für die M–O-Bindung beobachtet, welche auf das stark polarisierte freie Elektronenpaar zurückzuführen ist.

Einen Unterschied der M–N und M–O-Bindungen entlang der Serie kann jedoch nicht ausgemacht werden, da kein visueller Unterschied zu beobachten ist und daher die Dichtedifferenzen für eine systematische Analyse der Trends entlang der Serie nur wenig geeignet sind. An dieser Stelle wurde versucht, die Dichtedifferenzen zu

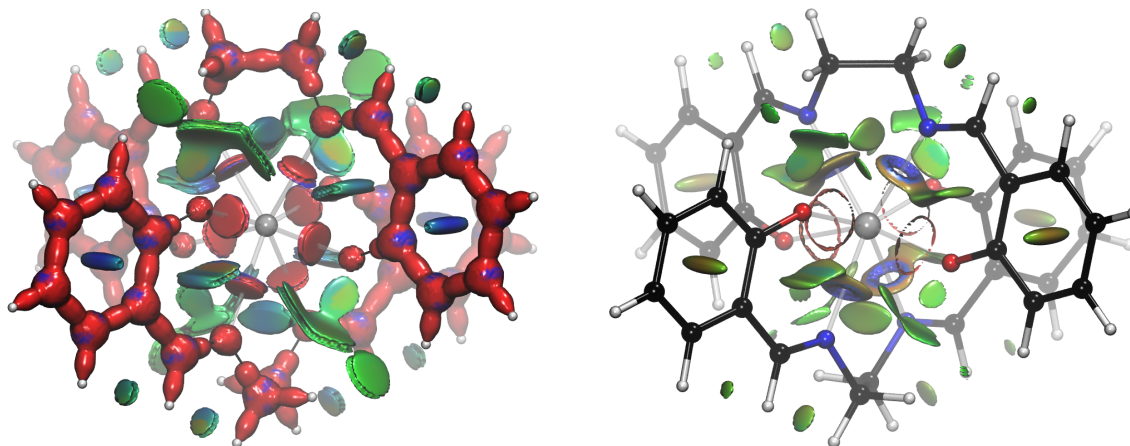


Abb. 3.8: *Links*: DORI-Visualisierung von $[\text{U}(\text{Salen})_2]$. DORI-Isowert = 0.95, $\text{sgn}(\lambda_2) \times \rho(\mathbf{r})$ gefärbt im Bereich von -0.03 (rot) über 0.00 (grün) bis $+0.03$ (blau). *Rechts*: NCI-Darstellung für $[\text{U}(\text{Salen})_2]$. Isowert für $s = 0.55$, $\text{sgn}(\lambda_2) \times \rho(\mathbf{r})$ gefärbt im Bereich von -0.05 (blau) über 0.00 (grün) bis $+0.05$ (rot).

integrieren, um die grünen und roten Bereiche zu quantifizieren. Dies gelang jedoch nicht, da die Fragmentierung des Raums durch diese Bereiche zu groß ist und somit keine eindeutige Identifizierung und Zuordnung zu den Metall-Ligand-Bindungen erfolgen konnte.

Nicht-kovalente Wechselwirkungen

Die Analyse der nicht-kovalenten Wechselwirkungen mit Hilfe des DORI und der NCI-Methode liefert einen weiteren Einblick, wobei hier attraktive und repulsive Wechselwirkungen aufgeschlüsselt werden können.

Der DORI für den $[\text{U}(\text{Salen})_2]$ -Komplex ist in Abb. 3.8, links, dargestellt. Auf die Visualisierung der anderen Komplexe wird verzichtet, da kein offensichtlicher Unterschied zu erkennen ist. Wie von den Entwicklern beabsichtigt sind intra- und intermolekulare Wechselwirkungen über den Komplex verteilt unabhängig von der Stärke der Bindung. Kovalente C-C- und C-H-Bindungen sind in rot gehüllt und klar erkennbar als kovalente, starke Bindungen.

Rote Scheiben sind in den Bindungsregionen zwischen U und den Bindungspartnern, N und O, zu finden, was ebenfalls attraktive, jedoch schwächere Bindungen impliziert. Ein Unterschied in der U–O- und U–N-Bindungsstärke, wie er mit Hilfe

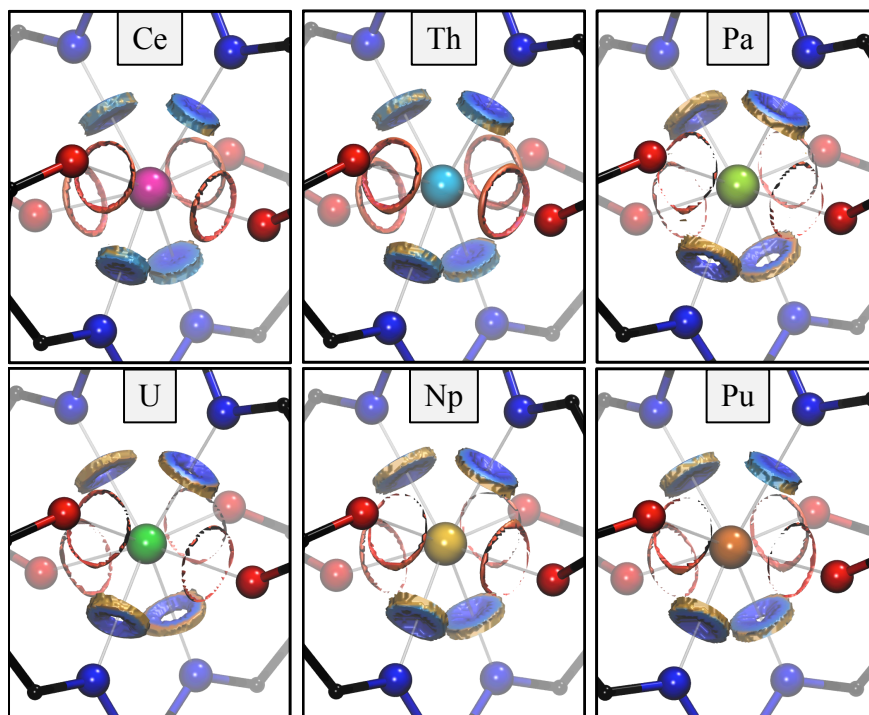


Abb. 3.9: Ausschnitt der NCI-Darstellungen für $[M(\text{Salen})_2]$ mit $M = \text{Ce, Th-Pu}$. Isowert für $s = 0.55$, Farbcode siehe Abb. 3.8, unten, wobei $0.03 \leq \rho \leq 0.05$.

der Dichtedifferenzen gefunden wurde, ist hier jedoch nicht zu beobachten. Neben attraktiven Wechselwirkungen sind auch blau-grün gefärbte Bereiche zwischen benachbarten N- und O-Atomen des selben Salen-Moleküls zu beobachten. Auch wenn das Metall stark attraktiv auf die N- und O-Atome wirkt, verhindert die sterische Abstoßung zwischen N und O eine weitere Annäherung. Das gleiche gilt für schwache intermolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen N- und O-Atomen. Das Wechselspiel zwischen den verschiedenen attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen ist demnach wichtig für die resultierende molekulare Struktur des Komplexes.

Eine genauere Analyse der M–N- und M–O-Bindungen ist mit Hilfe der NCI-Methode möglich. Für einen Vergleich mit dem DORI ist in Abb. 3.8, rechts, der NCI-Plot für $[\text{U}(\text{Salen})_2]$ dargestellt. Starke kovalente Bindungen, bspw. C–H und C–C, sind nun nicht visualisiert, dafür sind jedoch die U–O- und U–N-Bindung gut unterscheidbar. Die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen der Liganden er-

lauben ähnliche Aussagen wie der DORI. Um sich auf den Bereich um das Metall und dessen Bindungspartnern zu konzentrieren, wird ein Ansatz gewählt, welcher den Großteil der Visualisierung ausblendet und damit die Darstellung potenzieller Unterschiede entlang der Metall-Serie vereinfacht. Zum einen wird die Darstellung auf die räumliche Umgebung um das Metall beschränkt, genauer auf eine Kugel mit einem Radius von 2.5 Å mit dem Metall im Zentrum. Weiterhin werden sämtliche Wechselwirkungen mit einer Elektronendichte $\rho < 0.03$ ignoriert (zusätzlich zu den bereits ausgeblendeten Werten mit $\rho > 0.05$, vgl. Abschnitt 2.3.4), damit schwache intra- und intermolekulare van-der-Waals-Bindungen nicht dargestellt werden. Die modifizierte Darstellung findet sich in Abb. 3.9 für alle Metalle der untersuchten Serie.

Die Ce–N-, Th–N-, Np–N- und Pu–N-Bindungen zeigen eine blaue Scheibe mit einer zentralen Delle, welche für den Np- und den Pu-Komplex tiefer ist als für den Ce- und Th-Komplex. Die Scheiben für die Pa–N- und die U–N-Bindungen sind klar ausgebildete Ringe. Sämtliche M–O-Bindungen hingegen bilden rote Ringe, welche nur für Ce und Th deutlich zu erkennen sind. Jede attraktive Bindung ist durch eine (blaue) Scheibe mit $\lambda_2 < 0$ und einem (roten) Ring mit $\lambda_2 > 0$ charakterisiert, wie bei Garcia et al. zu erkennen ist^[198]. Der Ring um die blauen Scheiben der M–N-Bindungen ist nicht sichtbar, da $\rho < 0.03$ und daher nicht abgebildet (vgl. Abb. 3.8). Die Ringe um die M–O-Bindungen besitzen jedoch Werte von $\rho > 0.05$ und sind daher ebenfalls nicht sichtbar. Dies deutet jedoch auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen M und O hin, weshalb damit die M–O-Bindung stärker als die M–N-Bindung ist.

Diesem Gedanken folgend ist die Elektronendichte der Pa–O-, U–O-, Np–O- und Pu–O-Bindung „zu hoch“ um korrekt dargestellt zu werden. Folgerichtig sind diese Bindungen stärker als die Ce–O- und Th–O-Bindung, was im Einklang mit den vorigen Ergebnissen ist. Diese Interpretation kann ebenfalls auf die M–N-Bindung angewendet werden, wonach die Dellen in den Scheiben Dichtewerte größer 0.05 aufweisen und damit die Pa–N- und U–N-Bindung stärker als die Np–N- und die Pu–N-Bindung sind, welche wiederum stärker als die Ce–N- und die Th–N-Bindung sind.

Wie bereits für die Bindungslängen und die Elektronendichtedifferenzen ausgeführt, kann mit den Visualisierungen des DORI und der NCI-Methode keine Aussage über

die Kovalenz sondern ausschließlich eine qualitative Einschätzung der Stärke der Wechselwirkungen getroffen werden. Diese stimmen mit vorigen Erkenntnissen überein. Wie bereits für die Dichtedifferenzen wurde eine Quantifizierung der „Scheiben“ in den Bindungsbereichen zwischen Metall und Ligand angestrebt, was wiederum zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen führte, da keine ordentliche Integration vorgenommen werden konnte. Eine quantitative Aussage über die Stärke und die Art der Bindungen soll daher der nächste Abschnitt geben.

3.2.3 Quantitative Bindungsanalyse

QTAIM-Analyse - Stärke einer Bindung

Im Vergleich zu den bereits genannten Bindungsanalyse-Modellen ist die QTAIM-Methode in der Lage quantitative Aussagen zu treffen, wie bereits für die PEBA-Komplexe gezeigt wurde. Die verwendeten Kennzahlen der Metalle sind die atomare Ladung q , die Differenz $Z - \lambda$ der Kernladung Z und des Lokalisierungsindex λ , der Delokalisierungsindex δ der M–N bzw. M–O-Bindung sowie die Elektronendichte ρ , der Laplacian $\nabla^2\rho$ und die Energiedichte H am BCP der M–N/O-Bindungen. Diese sind in Abb. 3.10 dargestellt. Die Kennzahl $Z - \lambda$ kann als Maß für den effektiven Oxidationszustand betrachtet werden^[144, 145]. Die Werte für jedes Metall M sind jedoch wesentlich höher als für den Oxidationszustand +4 erwartet, nämlich im Bereich zwischen ~ 4.4 für Ce und ~ 4.9 für Pa. Dies lässt sich auf einen niedrigen λ (also starke Delokalisierung) der Metalle zurückführen, was bereits eine chemische Bindung mit kovalentem Charakter vermuten lässt. Aufgrund dieser Diskrepanz zum erwarteten formalen Wert soll nicht weiter vom effektiven Oxidationszustand gesprochen werden, dennoch sind die Daten gerade in Kombination mit den Ladungen q wertvoll.

Bevor die Metalle miteinander verglichen werden, soll zuerst N mit O verglichen werden. Die generelle Aussage der bindungsspezifischen Kennzahlen, d.h. δ sowie ρ und H am BCP, implizieren eine kovalentere M–O-Bindung ($\delta \sim 0.5$, $\rho \sim 0.09$, $H \sim -0.02$) im Vergleich zur M–N-Bindung ($\delta \sim 0.3$, $\rho \sim 0.05$, $H \sim -0.005$). Dies wird durch einen besseren Überlapp zwischen den d- und f-Orbitalen der Metalle und den s- und p-Orbitalen der O-Atome und der höheren Ladungspolarisation des freien Elektronenpaares verursacht, wie bereits aus den Elektronendichtedifferenzen

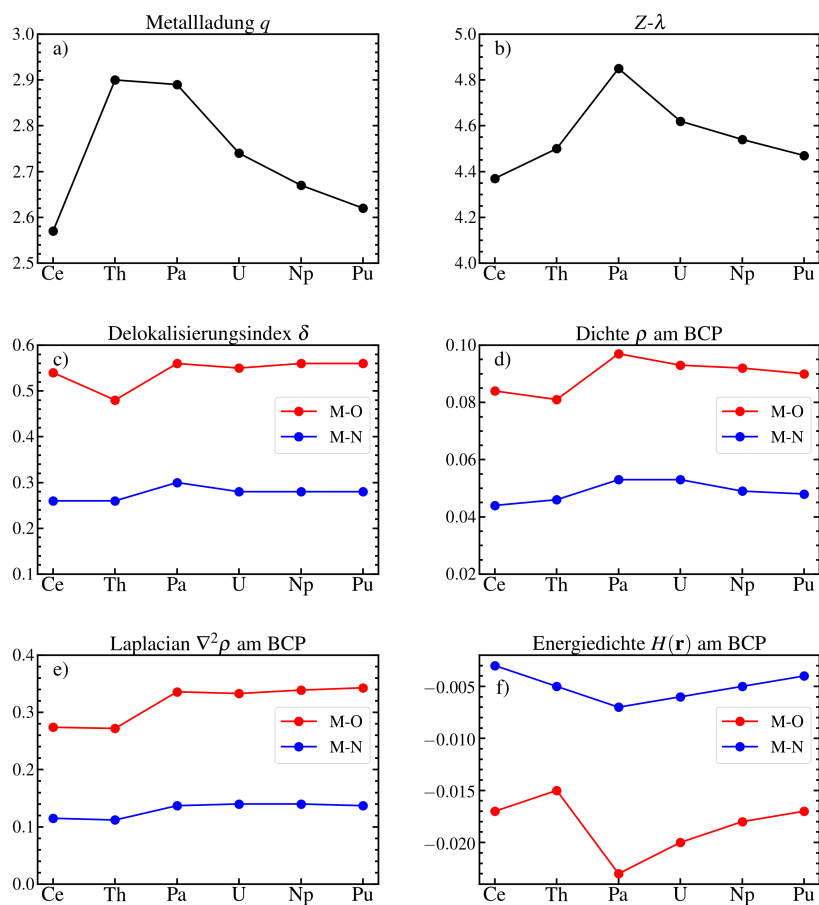


Abb. 3.10: QTAIM-Ergebnisse der Serie $[M(\text{Salen})_2]$, $M = \text{Ce, Th-Pu}$. Siehe Titel der einzelnen Diagramme für entsprechende Kennzahl. Metall-spezifische Größen sind schwarz, bindungsspezifische Größen sind blau (M–N) und rot (M–O).

geschlossen wurde. Der Hauptanteil an der Bindung ist jedoch ionischer Natur, wenn die berechneten Werte mit konventionellen kovalenten Bindungen verglichen werden (vgl. Tab. 2.2).

Die Metallladungen $q(M)$ und der Parameter $Z(M) - \lambda(M)$ geben einen ersten Eindruck über die Tendenz der Metalle, Elektronen mit den Ligandenatomen zu teilen. Beim Übergang von Ce zu Th wächst die Ladung um ungefähr 0.3 Elektronen auf +2.9, was bereits in den Dichtedifferenzen ersichtlich war, wo Ce mehr Elektronendichte akkumulierte als Th. $Z(M) - \lambda(M)$ steigt dagegen nur um ~ 0.1 an, was für eine höhere Delokalisierung im Falle des Ce spricht und damit zu einer kovalenteren

Bindung führt. Der wesentlich höhere Wert sowohl für δ (0.54 vs. 0.48) als auch ρ (0.084 vs. 0.041) und negativeres H (-0.017 vs. -0.015) offenbaren eine stärkere Ce–O-Bindung gegenüber der Th–O-Bindung. Dies ist gegenteilig für die ionischere Ce–N-Bindung im Vergleich zur Th–N-Bindung, wobei der Unterschied weniger ausgeprägt ist: ρ (Ce–N: 0.044, Th–N: 0.046) und H (Ce–N: -0.003 , Th–N: -0.005).

Beim Übergang vom Th zum Pa kommt das erste f-Elektron hinzu, was zu einem Anstieg des Elektronenaustauschs führt, wie aus dem um 0.35 höheren $Z(\text{M}) - \lambda(\text{M})$ geschlossen werden kann, wohingegen q nur unwesentlich sinkt. Weiterhin zeigen δ , ρ und H , dass die Pa–O- und Pa–N-Bindung kovalenter als die entsprechende Th-Bindung sind, wobei die Pa–O-Bindung stärker betroffen ist. Das f-Elektron steht effektiv für die Rückbindung in ligandenbasierte Valenzschalen zur Verfügung, was die Bindung verstärkt.

Entlang der Serie von Pa zu Pu nimmt die Ladung q von +2.89 auf +2.62 kontinuierlich ab, woraus auf eine stärkere Lokalisierung geschlossen werden kann und im Einklang mit den ionischen Radien steht, was bereits mit Hilfe der Bindungslängen diskutiert wurde. Eine direkte Schlussfolgerung über die Kovalenz der Bindungen der Elemente Pa–Pu ist jedoch weniger klar, da $Z(\text{M}) - \lambda(\text{M})$ im gleichen Zug von 4.85 auf 4.48 abnimmt. Ebenso bleibt δ entlang der Serie fast konstant (M–O: 0.55...0.56, M–N: 0.28...0.30). Die Kennzahlen ρ und H jedoch zeigen einen stärkeren kovalenten Charakter für Pa, welcher anschließend zum Pu abnimmt. Auch wenn also mehr f-Elektronen zur Verfügung stehen, beteiligen sich diese anscheinend weniger. Dies kann auf einen wachsenden energetischen Unterschied zwischen Metall- und Ligandenorbitalen zurückgeführt werden. Dies führt zu einer Abnahme der Kovalenz. Dieses sehr komplexe Bild der chemischen Bindungen in den Komplexen soll im folgenden Abschnitt mit Hilfe der IQA aus energetischer Sicht werden. Wie bereits in Abschnitt 2.3.1 erläutert, ist $\nabla^2\rho < 0$ für eine unpolare kovalente Bindung, $\nabla^2\rho > 0$ für eine ionische Bindung und für eine polare Bindung sind beide Vorzeichen möglich. Die chemische Intuition gibt vor, dass sowohl die M–O- als auch die M–N-Bindung als stark polar betrachtet werden kann, was zu den positiven Vorzeichen aller hier betrachteten Bindungen passt. Die M–O-Bindungen weisen weiterhin höhere Werte ($\sim +0.3$) als die M–N-Bindungen ($\sim +0.1$) auf. Da, wie bereits gezeigt, die M–O-Bindung den höheren kovalenten Anteil besitzt als die

M–N-Bindung, deutet demnach ein höherer Wert für $\nabla^2\rho$ eine höhere Kovalenz an. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Metalle mit f-Elektronen, Pa–Pu, eine stärkere Kovalenz aufweisen als Ce und Th.

Frühere Studien zeigten ähnliche Ergebnisse wie die obigen. Von besonderem Interesse ist die Veröffentlichung von Schnaars et al. über die Serie $[\text{An}(\text{Aracnac}_4)]$ mit $\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Pu}^{[199]}$, da hier ebenfalls N und O als Donoratome fungieren. Analog zu unseren Ergebnissen fanden sie eine stärkere Kovalenz für die An–O-Bindung im Vergleich zur An–N-Bindung sowie den Trend $\text{Th} < \text{Pu} < \text{U}$. Eine weitere Studie von Berryman et al. verglich d- mit f-Metallen, also Ce, Th und U im System $[\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_4)_4]$, welches nur O als koordinierendes Atom besitzt. Diese fanden die Stärke der Kovalenz in der Reihenfolge $\text{Th} \leq \text{Ce} < \text{U}$. Es ist jedoch zu beachten, dass verschiedene Metriken auch teilweise zu verschiedenen Aussagen kamen, wie auch in dieser Arbeit.

IQA-Analyse - Kovalenz einer Bindung

Die Methode der *Interacting Quantum Atoms* (IQA) bietet die Möglichkeit die molekulare Gesamtenergie in verschiedene Komponenten zu zerlegen. Diese umfassen unter anderem die Bindungsenergie zwischen zwei Atomen, welche wiederum in kovalente und ionische Beträge aufgeteilt werden kann. Zusätzlich zur Stärke der Bindung aus der QTAIM-Analyse kann hierüber Auskunft über den kovalenten Anteil an der Bindung getroffen werden. Die Ergebnisse sind für die Serie in Abb. 3.11 grafisch dargestellt. Die Gesamtbindungsenergien (Abb. 3.11, a) für die M–O-Bindungen liegen um bis zu 400 kJ mol^{-1} tiefer als die der M–N-Bindungen, die M–O-Bindung ist also wesentlich stärker. Dies ist gleichermaßen für die kovalenten (Abb. 3.11, b) und ionischen (Abb. 3.11, c) Beiträge zu sehen, wobei die kovalenten Beiträge (Abb. 3.11, d) mit 7...8 % (M–N) bzw. 11...14 % (M–O) einen wesentlich geringeren Anteil an der Bindung haben. Die (M–O)-Bindung ist also wesentlich kovalenter.

Beginnend beim Ce gehen die Bindungsenergien (Abb. 3.11, a) sowohl für die M–O- als auch für M–N-Bindung ($-2121 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $-1756 \text{ kJ mol}^{-1}$) zu negativeren Werten, bis es ab Pa (M–O: $-2414 \text{ kJ mol}^{-1}$, M–N: $-1976 \text{ kJ mol}^{-1}$) wieder in den weniger negativen Bereich geht, sodass für Pu wieder ungefähr die Werte vom Ce erreicht werden (M–O: $-2147 \text{ kJ mol}^{-1}$, M–N: $-1823 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die ionische

3.2 Die Kovalenz der Bindungen in $[M(\text{Salen})_2]$, $M = \text{Ce, Th-Pu}$

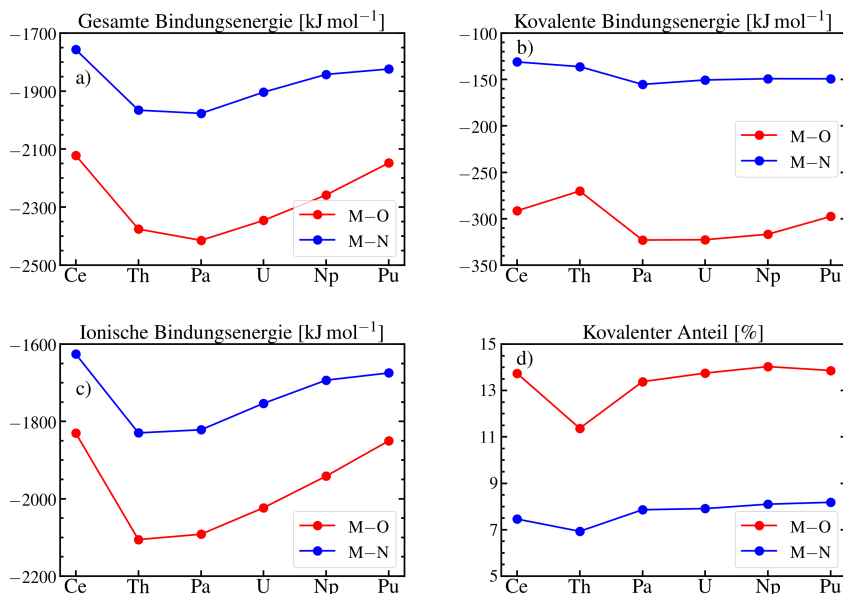


Abb. 3.11: IQA-Ergebnisse der Serie $[M(\text{Salen})_2]$, $M = \text{Ce, Th-Pu}$. Siehe Titel der Abbildungen für die entsprechende Kennzahl.

Bindungsenergie (Abb. 3.11, c) ist mit der Gesamtenergie vergleichbar bzgl. Verlauf und Stärke, was bereits darauf hinweist, dass die Bindung hauptsächlich ionisch ist. Subtile Unterschiede zwischen der gesamten und der ionischen Bindungsenergie sind jedoch bereits beim Vergleich von Th und Pa zu finden, da Th die stabilste ionische Bindung besitzt. Diese Unterschiede sind offensichtlich auf die kovalente Bindungsenergie zurückzuführen. Th weist eine wesentliche niedrigere kovalente Bindungsenergie auf (Abb. 3.11, b) als die Elemente mit f-Elektronen (Pa-Pu), wobei hier der Unterschied für die M-N-Bindung ($\sim -20 \text{ kJ mol}^{-1}$) geringer ausfällt als für die M-O-Bindung ($\sim -50 \text{ kJ mol}^{-1}$). Von Pa zu Pu nimmt die kovalente Bindungsenergie leicht ab, sodass bei Pa ein Maximum der Kovalenz in der Actinid-Serie vorliegt. Werden jedoch die ionischen und kovalenten Bindungsenergien ins Verhältnis gesetzt (Abb. 3.11, d), liegt nun bei Np ein Maximum vor, wobei auch hier der Unterschied zu Pa, U und Pu nur gering ist (Variation von $\sim 0.7 \%$ für M-N, $\sim 0.5 \%$ für M-O).

Der hohe ionische Anteil an der Bindung von Th konnte bereits in der QTAIM-Analyse gezeigt werden, da Th die höchste Ladung ($q \sim 2.9$) besitzt als die übrigen

Metalle. Dies führt zu einer hohen Ladungstrennung und somit zu einer starken ionischen Anziehung zwischen Th und N bzw. O, welche zu Ce bzw. Pu abnimmt. Ce und Pu zeigen die geringsten Ladungen ($q \sim 2.6$) und damit auch die geringste ionische Bindungsenergie. Multireferenzberechnungen von Kerridge ^[144] zeigten ähnliche Ergebnisse, wonach Ce und Pu, formal im vierwertigen Oxidationszustand, eine Tendenz zum dreiwertigen Oxidationszustand in $[M(\text{COT})_2]$ -Komplexen zeigen, was für den entsprechenden Th-Komplex nicht beobachtet wurde.

Die leichte Abnahme der kovalenten Bindungsenergie deckt sich mit der QTAIM-Analyse, wo eine abnehmende Kovalenz auf eine wachsende Diskrepanz der Energien von Metall- und Ligandorbitalen von Pa zu Pu vermutet wurde und somit die Bindungen von Pa die negativste kovalente Bindungsenergie aufweisen. Da jedoch gleichzeitig die ionische Bindungsenergie weniger negativ wird, gleicht sich dieser Trend aus, sodass Np ein Maximum der Kovalenz aufweist.

Natürliche Populationsanalyse - Herkunft der Kovalenz

Im letzten Teil der Bindungsanalyse soll nun mit Hilfe der NPA die Herkunft der Kovalenz näher beleuchtet werden, also welche Orbitale der Metalle an der Bindungsbildung beteiligt sind. Die Analyse der natürlichen Besetzung ermöglicht die Angabe einer atomaren Ladung q und einer natürlichen Elektronenkonfiguration. Für die Metalle der Komplex-Serie sind diese in Tab. 3.2 aufgeführt. Wie bereits für die atomare Ladung der QTAIM-Analyse ausgeführt, kann die natürliche Ladung q einen ersten Einblick in die Ionizität der Bindung zwischen den Metallen und den Donoratomen geben. Die Ladung der Metalle steigt von Ce zu Th an, sinkt daraufhin von Th zu U und steigt wieder leicht bis zu Pu. Dies zeigt bereits einen Unterschied zu den Erkenntnissen der QTAIM-Analyse, wo die Ladung von Th zu Pu stetig abnahm.

Die ns-Schale der Metalle enthält ≤ 0.2 Elektronen und besitzt daher nur mäßigen Einfluss auf die Bindung, wobei Ce den niedrigsten Wert aufweist, welcher nur leicht bis zu Pu zunimmt. Eine wichtigere Rolle spielen die d- und f-Schalen, was an der d-Besetzung bzw. dem f-Überschuss (also dem Unterschied zwischen der berechneten und der formalen f-Besetzung) zu erkennen ist. Für Ce als Lanthanid wird nur eine geringe Beteiligung der 4f-Orbitale und eine starke Beteiligung der 5d-Orbitale

Tabelle 3.2: Natürliche Ladung q und Elektronenkonfiguration der Metalle in $[M(\text{Salen})_2]$ mit $M = \text{Ce, Th-Pu}$. Die entsprechenden Schalen sind in Klammern angegeben. Die vorletzte Spalte enthält die Summe der f-Überschüsse (Differenz zwischen formaler und tatsächlicher f-Besetzung) der Valenz- und Rydberg-schale.

Metall	s-Besetzung	d-Besetzung	f-Überschuss	q
Ce	0.16 (6s)	1.17 (5d)	0.84 (4f + 5f)	+1.84
Th	0.18 (7s)	0.98 (6d)	0.70 (5f + 6f)	+2.15
Pa	0.18 (7s)	1.08 (6d)	0.90 (5f + 6f)	+1.86
U	0.18 (7s)	1.09 (6d)	1.05 (5f + 6f)	+1.68
Np	0.19 (7s)	1.05 (6d)	1.03 (5f + 6f)	+1.73
Pu	0.20 (7s)	1.03 (6d)	0.99 (5f + 6f)	+1.78

erwartet. Letzteres ist hier zu beobachten, da die 5d-Schale die höchste Besetzung hat im Vergleich zu den 6d-Schalen der Actinide. Der f-Überschuss liegt zwischen dem der Actiniden mit f-Elektronen (Pa-Pu) und Th. Auch im Vergleich von Th mit Pa-Pu zeigt Th die geringste Besetzung aller Schalen, was den ionischen Bindungscharakter unterstreicht, wie er bereits im Rahmen von QTAIM beobachtet wurde. In der Serie Pa-Pu liegt das Maximum der Summe der 6d-Besetzung und des f-Überschusses bei U und nimmt über Np zu Pu ab. Dies impliziert, dass U den kovalentesten Bindungscharakter besitzt und Pa hingegen den ionischsten der vier Metalle. Jedoch sind auch diese Unterschiede, wie bereits zuvor beobachtet, gering und es findet sich ein Plateau der Kovalenz für die Elemente Pa, U und Np.

3.2.4 Vergleich von U(IV), U(V), U(VI)

Eine andere Sichtweise auf die Unterscheidung der M–O- und M–N-Bindung ist durch die Änderung der formalen Oxidationsstufe zu erreichen. Da ein großer Unterschied für die verschiedenen Actinide nicht zu erwarten ist, wird dies am Beispiel $[\text{U}(\text{Salen})_2]^{n+}$ untersucht. Die Ladung des Komplexes ist jeweils $n = 0, +1$ und $+2$, demnach ist die Oxidationsstufe IV, V und VI. Die Bindungslängen und QTAIM-Kennzahlen sind in Tab. 3.3 zusammengefasst. Vom Oxidationszustand IV zu VI verkürzt sich die U–O-Bindung um 14 pm, während die U–N-Bindung nur um

Tabelle 3.3: Bindungslängen und QTAIM-Kennzahlen für $[\text{U}(\text{Salen})_2]^{n+}$ mit $n = 0, 1, 2$.

Kennzahl	$[\text{U}^{\text{IV}}(\text{Salen})_2]$	$[\text{U}^{\text{V}}(\text{Salen})_2]^+$	$[\text{U}^{\text{VI}}(\text{Salen})_2]^{2+}$
U–N-Abst. [pm]	258	258	256
U–O-Abst. [pm]	222	213	208
$q(\text{U})$	+2.74	+2.96	+3.05
$q(\text{O})$	–1.23	–1.18	–1.11
$q(\text{N})$	–1.20	–1.21	–1.22
$Z(\text{U}) - \lambda(\text{U})$	+4.62	+5.41	+6.16
$\rho(\text{U–N})$	0.053	0.053	0.059
$\rho(\text{U–O})$	0.093	0.118	0.136
$\delta(\text{U–N})$	0.280	0.320	0.360
$\delta(\text{U–O})$	0.550	0.770	0.960
$H(\text{U–N})$	–0.006	–0.007	–0.009
$H(\text{U–O})$	–0.020	–0.036	–0.050

2 pm kürzer wird. Auf ähnliche Weise erhöht sich die Elektronendichte ρ um 0.043 für die U–O- und um nur 0.006 für die U–N-Bindung. H wird negativer um 0.03 für die U–O-Bindung, was zehnmal stärker ist als für die U–N-Bindung und δ steigt um 0.39 an, was damit für U(VI) Werten einer konventionellen kovalenten Bindung (C–C, C–H,...) nahekommt. Für die U–N-Bindung hingegen steigt δ nur um 0.08 auf 0.36, was weiterhin einer ionischen Bindung entspricht.

Obwohl die Anzahl der verfügbaren f-Elektronen von zwei auf null abnimmt, wodurch tendenziell die Metall-zu-Ligand-Rückbindung entfällt, scheint die Kovalenz zuzunehmen. Beekmeyer und Kerridge führten eine ähnliche Studie mit $[\text{UCl}_6]^{n-}$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ durch^[146]. Mit steigendem Oxidationszustand nahm dort die U–Cl-Bindungslänge ab sowie δ und ρ zu. Daraus wurde ein abnehmender energetischer Unterschied der beteiligten Orbitale geschlussfolgert, was für eine erhöhte Kovalenz mit höherem Oxidationszustand spricht. Die selbe Schlussfolgerung kann auch hier getroffen werden mit dem Unterschied, dass die U–O-Bindung wesentlich stärker betroffen ist als die U–N-Bindung.

Eine Erklärung hierfür kann die Betrachtung der Ladungen von O und N liefern. In der Serie der tetravalenten Actinide waren kaum Unterschiede zu erkennen, weshalb diese dort nicht diskutiert wurden. Hier allerdings wird $q(\text{O})$ um rund 0.1

weniger negativ, $q(\text{N})$ dagegen wird leicht negativer. Dies kann durch das freie Elektronenpaar erklärt werden, welches im freien deprotonierten Liganden am O sitzt. Dieses wird durch die höhere positive Ladung des Actinids stärker ins Zentrum gezogen (direkter Einfluss der Actinid-Ladung). Diese zusätzliche Elektronendichte kann nun für eine kovalentere U–N-Rückbindung verwendet werden, was sich in den bindungsspezifischen Kennzahlen niederschlägt. Da dies im Gegensatz zur Stärkung der U–O-Bindung eher einem indirekten Einfluss der Actinid-Ladung entspricht, ist der Effekt für die U–N-Bindung schwächer ausgeprägt.

In diesem Abschnitt wurde eine umfassende Analyse der Metall-Ligand-Bindung im Komplex $[\text{M}(\text{Salen})_2]$ mit $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th-Pu}$ durchgeführt. Diese Analyse umfasste die strukturelle Analyse der Bindungslängen, qualitative Methoden mit NCI-, DORI- und Dichtedifferenzplots sowie quantitative Ansätze mit QTAIM, IQA und NPA. Alle Methoden und Kennziffern waren sich in der Interpretation einig, dass die M–O-Bindung kovalenteren Charakter besitzt als die M–N-Bindung und Th die ionischsten Bindungen ausbildet. Gerade die quantitativen Methoden waren in der Lage die Stärke und Art der chemischen Bindung und Herkunft der Kovalenz zu quantifizieren und zeigten, dass die Actinide einen nicht zu vernachlässigenden kovalenten Bindungscharakter besitzen. Je nach quantitativer Methode verschiebt sich das Maximum der Kovalenz leicht. Zusammenfassend lässt sich folgende Rangfolge der Kovalenz aufstellen: $\text{Th} < \text{Ce} < \text{Pu} < \text{Pa} \sim \text{U} \sim \text{Np}$. Auch der Ursprung der Kovalenz konnte aufgedeckt werden, sodass erkannt wurde, dass für die Bindung des Ce als Lanthanid die d-Orbitale eine größere Rolle spielen, wohingegen für die Actiniden Pa-Pu die f-Orbitale stärkeres Gewicht besitzen.

3.3 Multireferenzrechnungen angeregter Zustände der Actinide

Nachdem sich die Berechnungen in den vorigen Abschnitten im Zuge der Bindungsanalyse ausschließlich auf die Grundzustände der jeweiligen Actinide und deren Analyse beschränkte, stehen in diesem Abschnitt die angeregten Zustände im Vordergrund. Für ein generelles Verständnis werden zu Beginn atomare Berechnun-

gen durchgeführt. Daraufhin wird für die einfachsten tetravalenten Actinide mit f-Elektronen, Pa und U, eine systematische Analyse im hochsymmetrischen Oktaederfeld durchgeführt. Im Anschluss werden die f-f-Übergänge der $[\text{An}(\text{Salen})_2]$ -Komplexe mit $\text{An} = \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ simuliert, welche mit experimentellen elektronischen Absorptionsspektren verglichen werden können. Diese Berechnungen bieten die Grundlage für DMRG-Rechnungen, welche Aussagen über einen möglichen Multireferenzcharakter und einen sinnvollen aktiven Raum zulassen.

3.3.1 Atomare Berechnungen

Durch die Kugelsymmetrie und die Vernachlässigung von Ligandenfeldern bieten sich atomare Berechnungen für die generelle Untersuchung der elektronischen Struktur an. Hierfür wurden SA-CAS($xe,7o$)-SCF-Berechnungen für die Atome Pa^{4+} , U^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+} durchgeführt. Der aktive Raum besteht hierbei aus den x Elektronen in den sieben 5f-Orbitalen. Darüber hinaus soll eine gruppentheoretische Untersuchung zur gezielten Zuordnung der Atomterme zu den angeregten Zuständen für Pa^{4+} und U^{4+} durchgeführt werden.

In Abb. 3.12 sind die berechneten relativen Energien (bezogen auf den Grundzustand) der angeregten Zustände der einfachsten Actinide Pa^{4+} und U^{4+} dargestellt. Es ist gut erkennbar, welchen Einfluss die einzelnen Näherungen auf die Energien der angeregten Zustände haben. Die CAS($xe,7o$)SCF-Methode dient zur Berücksichtigung der statischen Korrelation und ist überhaupt erst dafür zuständig, dass die angeregten Zustände berechnet werden können. Hierbei ist es bereits möglich die Energieterme der Konfigurationen den einzelnen Energien zuzuordnen (vgl. Tab. 2.4). Ein weiterer wesentlicher Teil ist die dynamische Korrelation, die durch die Berechnung mit Hilfe der NEVPT2-Methode berücksichtigt wird und insbesondere dann stark ist, wenn sich Elektronen nahe kommen. Das ist sehr gut am ^1S -Term zu erkennen. Für Pa^{4+} ist hingegen keine dynamische Korrelation vorhanden, da es nur ein f-Elektron gibt. Ausschlaggebend für die Vergleichbarkeit mit experimentellen Befunden ist jedoch erst die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung. So ergibt sich bereits eine sehr gute Übereinstimmung der U^{4+} -Berechnung mit *sliding spark*-spektroskopischen Aufnahmen^[201, 202]. Da für Pa^{4+} keine experimentellen Da-

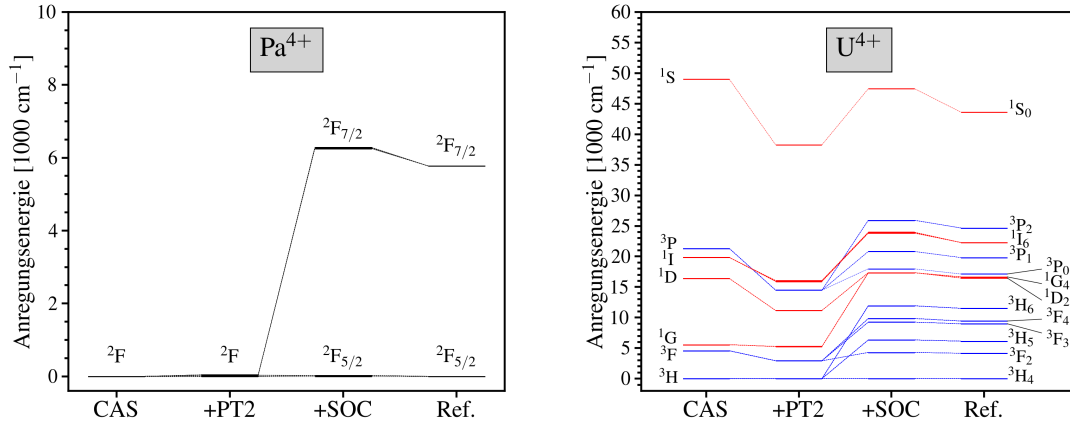


Abb. 3.12: Energien der angeregten Zustände und Angabe der Terme/Level von Pa^{4+} und U^{4+} mit verschiedenen Methoden: CAS($x,7$)SCF (CAS), +NEVPT2 (PT2), +SOC und im Vergleich zu den Referenzen [200] für Pa^{4+} und [201, 202] für U^{4+} . Für U^{4+} : Singulett = rot, Triplett = blau.

ten vorliegen, werden voll-relativistische *Dirac*-HF-Berechnungen als Referenz verwendet, welche für ähnliche atomare Systeme Übereinstimmungen im Bereich von 100 cm^{-1} mit experimentellen Daten zeigen^[200]. Die Spin-Bahn-Kopplung koppelt jene Terme miteinander, die den gleichen J -Wert erreichen können, z.B. $^1\text{G}_4$, $^3\text{H}_4$ und $^3\text{F}_4$. Tab. 3.4 fasst die quantitative Analyse der spin-bahn-gekoppelten Terme von Pa^{4+} und U^{4+} zusammen. Für Pa^{4+} ist die Analyse sehr überschaubar. Der $^2\text{F}_{5/2}$ -Grundzustand ist rein und mischt nicht mit dem einzigen angeregten Level $^2\text{F}_{7/2}$. Die Übergangsenergie von 6269 cm^{-1} weicht um 9 % vom Literaturwert ab. Dies kann durch die Vernachlässigung höher angeregter Konfigurationen erklärt werden, welche durch einen größeren aktiven Raum inkorporiert werden könnten. Für U^{4+} ist eine ausgiebigere Analyse notwendig. Im Einklang mit den Hund'schen Regeln wird ein $^3\text{H}_4$ -Grundzustand ermittelt. Die Spin-Bahn-Kopplung führt jedoch dazu, dass der $^1\text{G}_4$ - und $^3\text{F}_4$ -Level in das $^3\text{H}_4$ -Level hinein mischen, womit der Anteil von $^3\text{H}_4$ auf 86 % sinkt. Der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung ist stärker für die angeregten Level mit $J = 2$ und $J = 4$, teils erreicht die Beimischung über 50 %. Die Elektronen sind in angeregten Zuständen weiter voneinander entfernt und somit tritt die Spin-Bahn-Kopplung stärker in den Vordergrund.

Tabelle 3.4: Zusammenfassung der angeregten Zustände, deren Level mit höchstem Anteil, deren berechnete und Referenzenergien in cm^{-1} und die Abweichung. Die Referenzen sind [200] für Pa^{4+} und [201, 202] für U^{4+} .

	Level	Anteil	ber. Energie	Ref.-Energie	Abweichung
Pa^{4+}	$^2\text{F}_{5/2}$	100 %	0	0	–
	$^2\text{F}_{7/2}$	100 %	6269	5774	9 %
U^{4+}	$^3\text{H}_4$	86 %	0	0	–
	$^3\text{F}_2$	85 %	4286	4161	3 %
	$^3\text{H}_5$	100 %	6334	6137	3 %
	$^3\text{F}_3$	100 %	9255	8984	3 %
	$^3\text{F}_4$	46 %	9846	9434	4 %
	$^3\text{H}_6$	95 %	11920	11514	4 %
	$^1\text{G}_4$	49 %	17330	16656	4 %
	$^1\text{D}_2$	55 %	17344	16465	5 %
	$^3\text{P}_0$	93 %	17968	17128	5 %
	$^3\text{P}_1$	100 %	20807	19819	3 %
	$^1\text{I}_6$	96 %	23874	22276	5 %
	$^3\text{P}_2$	64 %	25922	24653	5 %
	$^1\text{S}_0$	94 %	47444	43614	9 %

Die Abweichung im Vergleich zur Referenz ist mit maximal 5 % sehr gering. Der energetisch höchste Zustand hat einen Fehler von 9 %. Die Begründung ist für diese (ausschließlich positive) Abweichung ähnlich wie für Pa^{4+} , d.h. dass die nächsthöhere Konfiguration f^1d^1 nicht berücksichtigt wird. Eine weitere Verbesserung der Genauigkeit ist zu erwarten, indem eine vierkomponentige CASSCF-Rechnung, wie sie in BAGEL^[203] implementiert ist, verwendet wird. Für praktische Zwecke ist jedoch die Genauigkeit der Kombination von CASSCF, NEVPT2 (bzw. CASPT2) und SOC hoch genug, um für die weitere Arbeit genutzt zu werden.

Wie bereits erwähnt sind die Grundzustände für Pa^{4+} 100 % $^2\text{F}_{5/2}$ und für U^{4+} 86 % $^3\text{H}_4$. Die Grundzustände für Np^{4+} und Pu^{4+} besitzen jeweils einen 73 %-igen $^4\text{I}_{9/2}$ - und einen 70 %-igen $^5\text{I}_4$ -Charakter. Hier zeigt sich also bereits recht deutlich, dass die Spin-Bahn-Kopplung zwingend notwendig ist, um die elektronische Struktur quantitativ korrekt beschreiben zu können. Wie an den starken Kopplungen zu sehen ist, ist die LS -Kopplung nicht in der Lage die Terme eindeutig den Zuständen zuzuord-

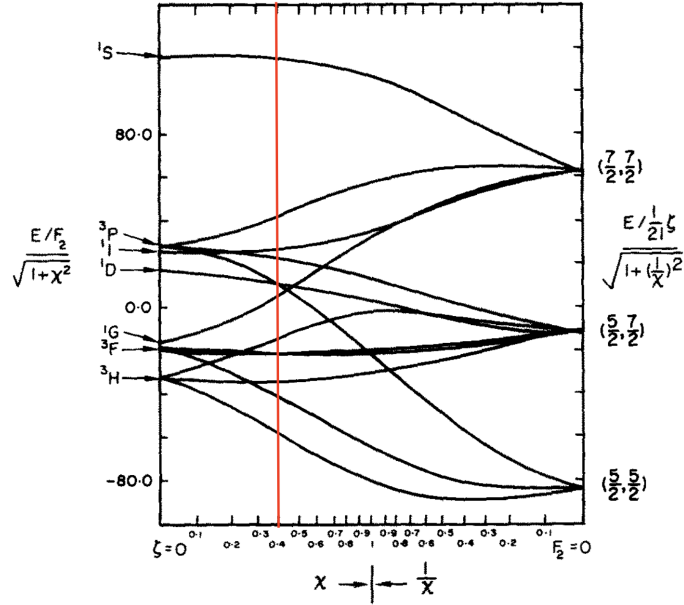


Abb. 3.13: Parametrisierte Variation von χ als Maß der Stärke der Spin-Bahn-Kopplung^[204] im f^2 -System. In Richtung des linken Rands gilt $\hat{H}_{ee} \gg \hat{H}_{soc}$ (LS -Kopplung) und in Richtung des rechten Rands gilt $\hat{H}_{soc} \gg \hat{H}_{ee}$ (jj -Kopplung). Die rote Linie spiegelt die CAS-Berechnung wieder.

nen. Es stellt sich die Frage, inwiefern die jj -Kopplung besser geeignet ist. Für diese Beurteilung hilft eine semi-empirische Berechnung aus dem Jahre 1969^[204], wobei der Parameter $\chi \propto \zeta/F^2$ verwendet wurde. Hierbei sind ζ der Parameter der Spin-Bahn-Kopplung und F^2 ein Parameter der Elektronen-Abstoßung. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abb. 3.13 grafisch dargestellt. Die CASSCF+PT2+SOC-Berechnung ergibt einen Wert für χ von 0.4, welcher als rote Linie eingezeichnet ist. Es kann daher weder die reine LS -Kopplung noch die reine jj -Kopplung als geeignete Wahl für die Zuweisung der Zustände verwendet werden. Stattdessen müsste auf das Konzept des *intermediate coupling* zurückgegriffen werden, wonach die Terme gemischt werden^[205], wie es in Tab. 3.4 getan wurde. Da jedoch die Programme zur Durchführung der Berechnungen, ORCA und OPENMOLCAS, die LS -Kopplung verwenden, wird diese für das weitere Vorgehen verwendet.

3.3.2 Oktaedrische Komplexe von Pa(IV) und U(IV)

Nach einer ausführlichen Analyse der atomaren Berechnungen wird nun das oktaedrische Ligandenfeld eingehender analysiert. Die untersuchten Systeme sind hierbei die Komplexe $[\text{AnX}_6]^{2-}$ mit $\text{An} = \text{Pa}, \text{U}$ und $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$. Der Grund hierfür ist, dass die An-X-Bindung in diesen Systemen starken ionischen Charakter haben, sodass in erster Näherung die Ligandenorbitale vernachlässigt werden können. Somit kann wieder auf einen aktiven Raum von ein bzw. zwei Elektronen in sieben 5f-Orbitalen zurückgegriffen und die gruppentheoretischen Ergebnisse aus Abschnitt 2.4.2 verwendet werden. Nach einer Optimierung der Bindungslängen erfolgt eine tiefgehende Analyse der NEVPT2-Berechnungen, d.h. ohne Spin-Bahn-Kopplung, und des Einflusses des Ligandenfeldes.

Die Berechnung der analytischen Gradienten, welche für eine Strukturoptimierung notwendig sind, ist für die verwendete Methodenkombination sehr aufwendig. Stattdessen wird für eine Abfolge von Abständen die Energie des spin-bahn-gekoppelten Grundzustands bestimmt und aufgetragen. Die entstandene Kurve wird durch eine Polynom-Funktion vierten Grades parametrisiert und das Minimum der Funktion bestimmt. Die optimierten Bindungslängen sind in Tab. 3.5 zusammengefasst. Für die so optimierten Komplexe werden nun die angeregten Zustände berechnet. Hierbei soll untersucht werden, wie stark der Einfluss des Ligandenfeldes und die resultierende Aufspaltung der Zustände ist. Die Aufspaltung ist in Abb. 3.14 ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung dargestellt. Der ^2F -Term des Pa^{4+} spaltet bis zu 8000 cm^{-1} auf und auch die Terme des U^{4+} erfahren starken Einfluss des Ligandenfeldes. Weiterhin ist ersichtlich, dass Fluorid wie erwartet ein stärkeres Ligandenfeld

Tabelle 3.5: Optimierte Bindungslängen der Komplexe $[\text{AnX}_6]^{2-}$ basierend auf den absoluten spin-bahn-gekoppelten Grundzuständen.

Komplex	opt. An–X [\AA]
$[\text{PaF}_6]^{2-}$	2.2191
$[\text{PaCl}_6]^{2-}$	2.6556
$[\text{UF}_6]^{2-}$	2.1994
$[\text{UCl}_6]^{2-}$	2.6281

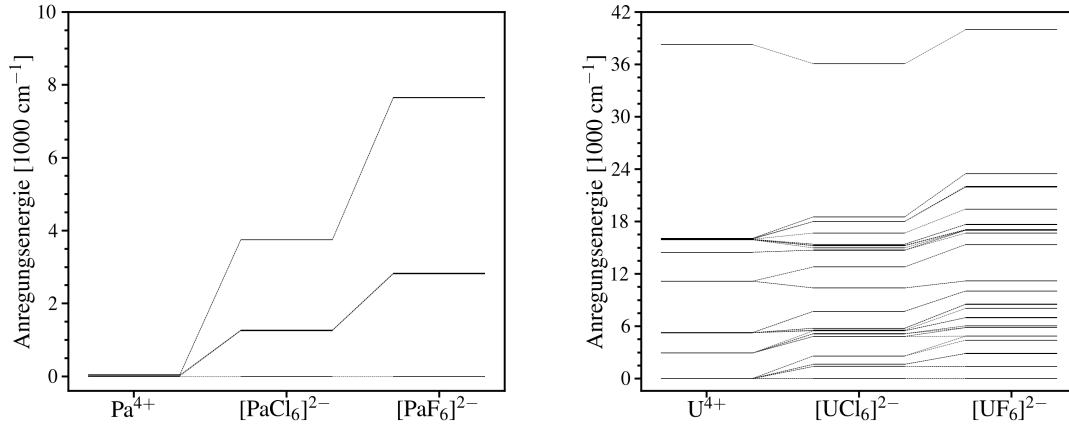


Abb. 3.14: NEVPT2-Anregungsenergien der Komplexe $[\text{AnX}_6]^{2-}$.

als Chlorid bildet. Dies ist im Einklang mit der spektrochemischen Reihe^[206]. Es wurde versucht Liganden zu verwenden, welche noch stärkere Aufspaltungen verursachen, z.B. CO, was jedoch nicht gelang, da der Einfluss der Ligandenorbitale auf die Elektronenstruktur der Actinide nicht mehr zu vernachlässigen war und daher deren Berücksichtigung im aktiven Raum nötig gewesen wäre.

Ein anderer Ansatz, die Stärke des Ligandenfelds zu einzustellen, gelingt über die Variation der Bindungslänge. Dies ist für beide Fluorid-Komplexe in Abb. 3.15 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass ein wachsender Abstand zwischen Liganden und Metall zu einer Abschwächung der Ligandenfeldstärke führt. Im Grenzfall würden die aufgespaltenen Terme wieder zu den Atomtermen zusammenfallen. Andersherum kann simuliert werden, dass ein starkes Ligandenfeld, in dem die Elektron-Elektron-Abstoßung vernachlässigt werden kann, zu den möglichen Unterkonfigurationen führt, d.h. aus den f-Orbitalen werden die Orbitale a_{2u} , t_{1u} und t_{1u} (vgl. Abschnitt 2.4.2). Beide Grenzfälle können jedoch nicht gezeigt werden, da an beiden Enden Konvergenzprobleme während der CASSCF-Berechnung auftreten. Die jeweilige Tendenz zur Stark- bzw. Schwachfeldnäherung ist aber klar erkennbar. Durch die negative Ladung der Ligandionen steigt im Allgemeinen der energetische Unterschied zwischen den angeregten Zuständen und dem Grundzustand. Nur einige wenige Zustände nehmen in der Energie ab, sodass sich Terme kreuzen können.

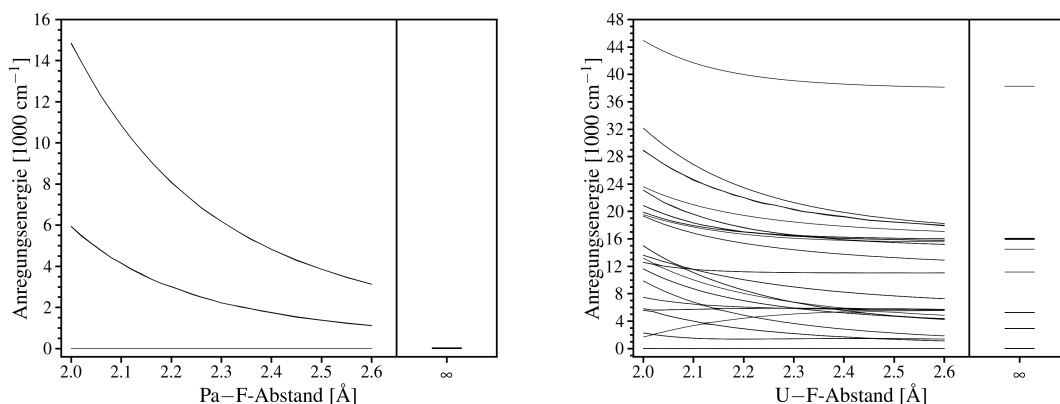


Abb. 3.15: NEVPT2-Energien in Abhängigkeit des An–F-Abstands im Komplex $[\text{AnF}_6]^{2-}$ mit An = Pa (links), U (rechts). Für den Abstand ∞ ist das freie Ion angegeben.

Insbesondere für $[\text{UF}_6]^{2-}$ sinkt ein Term soweit ab, dass er bei einer Bindungslänge von 2 Å zum niedrigsten angeregten Term wird.

Um diesen und alle weiteren Terme identifizieren zu können, hilft die gruppentheoretische Analyse. Basierend auf der Analyse der Atomterme für $[\text{PaF}_6]^{2-}$ (Abb. 3.16, oben) ist eine Zuordnung der Atomterme für $[\text{UF}_6]^{2-}$ eindeutig möglich. Da gerade für U^{4+} die Starkfeldnäherung nicht vollständig simuliert werden kann, sind gewisse Annahmen für die energetische Reihenfolge der Konfigurationen und deren Terme notwendig. Zum einen können über die Energien der Terme von Pa^{4+} das Verhältnis der Aufspaltung der f-Orbitale bestimmt werden. Dies führt dazu, dass die $(a_2u)^1(t_1u)^1$ -Konfiguration über der $(t_2u)^1$ -Konfiguration liegt. Davon ausgehend sind die Terme derart geordnet, dass sowohl eine hohe Entartung als auch eine hohe Spin-Multiplizität energetisch günstiger sind, das heißt $E(T) < E(E) < E(A)$ sowie $E(\text{Triplett}) < E(\text{Singulett})$ ^[206]. Sind Entartung und Spin gleich, gilt $E(T_{1g}) < E(T_{2g})$ und $E(A_{1g}) < E(A_{2g})$. Dies ist jedoch physikalisch nicht begründet und reine Konvention innerhalb dieser Arbeit.

Die hier erfolgte Analyse mit den resultierenden schematischen Korrelationsdiagrammen ist ein wichtiger Schritt zur Erstellung von Tanabe-Sugano-Diagrammen^[207, 208], semi-quantitative Korrelationsdiagramme für oktaedrische und tetraedrische d-Metallkomplexe. Diese fehlen bislang für f-Metalle und Abb. 3.16 stellt den ersten Versuch zur Erstellung dieser Diagramme dar.

3.3 Multireferenzrechnungen angeregter Zustände der Actinide

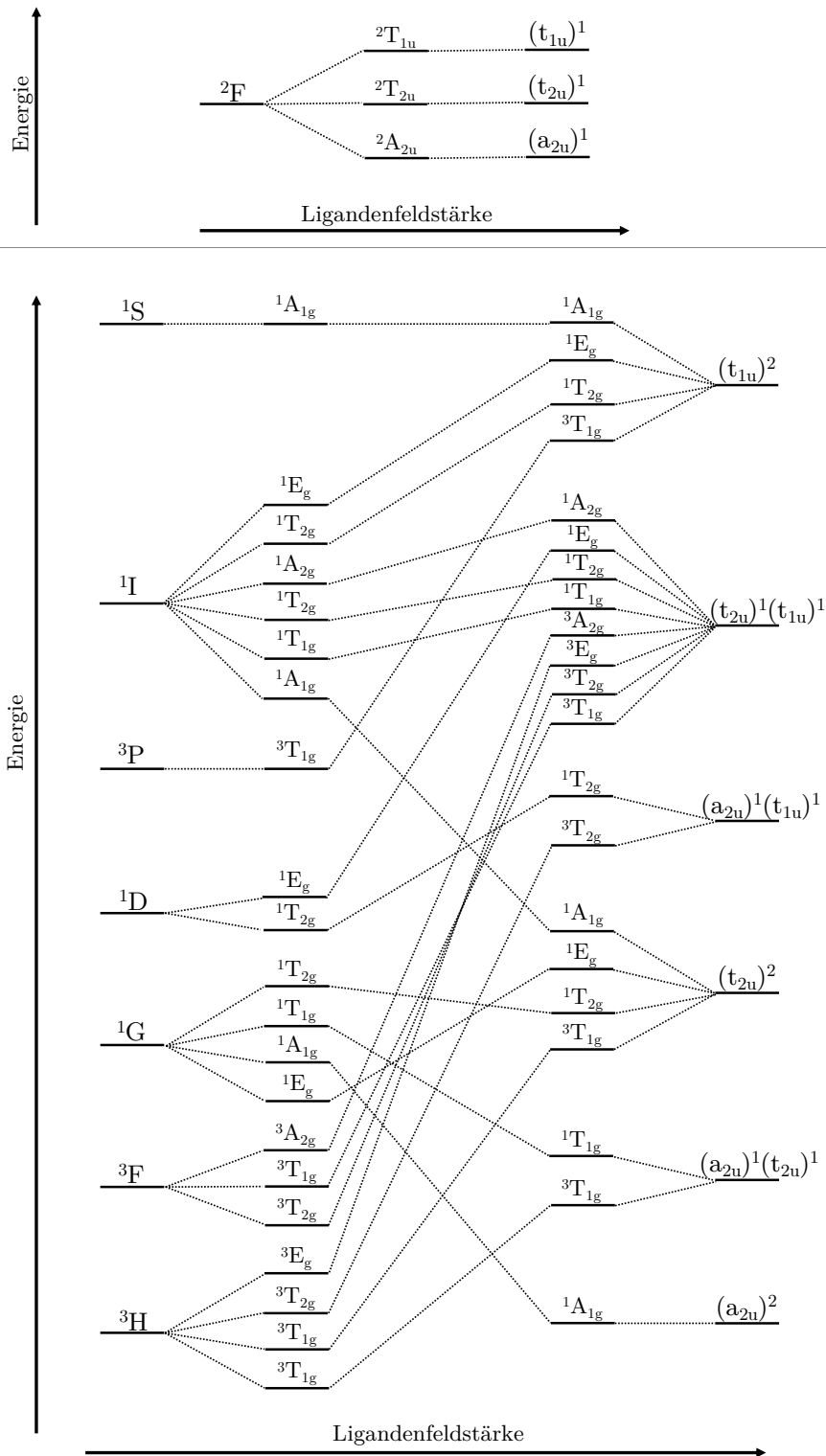


Abb. 3.16: Qualitative Korrelationsdiagramme für Pa^{4+} (f^1 , oben) und U^{4+} (f^2 , unten). Die Ligandenfeldstärke steigt von links nach rechts.

Es konnte gezeigt werden, dass sowohl die Spin-Bahn-Kopplung als auch das Ligandenfeld einen großen Einfluss auf die Elektronenstruktur der Actinide, eingehend untersucht für Pa^{4+} und U^{4+} , besitzen. Hierbei ergab sich, dass die Termsymbole, welche in der elektronischen Spektroskopie der d-Metalle und der Lanthanide breite Verwendung finden, für Actinide nur bedingt geeignet sind. Es wurde jedoch für die Analyse mit F^- ein Ligand mit einem recht starken Ligandenfeld gewählt, sodass für andere komplexierende Liganden, welche ein schwächeres Ligandenfeld ausbilden, die *LS*-Terme mit zufriedenstellender Genauigkeit noch eine eindeutige Bezeichnung der Zustände darstellen. Dies wird auch im letzten Abschnitt praktiziert.

3.3.3 Berechnung der elektronischen Spektren von $[\text{An}(\text{Salen})_2]$, $\text{An} = \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$

Neben der Berechnung der angeregten Zustände für die freien vierwertigen Ionen sowie der Oktaeder-Komplexe soll nun die Simulation der elektronischen Spektren der Komplexverbindung $[\text{An}(\text{Salen})_2]$ mit $\text{An} = \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ erfolgen. Hierfür sind neben den Zuständen selbst auch die Oszillatorstärken, also die Übergangintensitäten, wichtig, welche für die oktaedrischen Komplexe und die Ionen durch die Laporte-Regel streng Null waren, weshalb kein Vergleich mit experimentellen Daten möglich war.

Als optimierte Strukturen für die Komplexe wurden die selben verwendet, welche für die Bindungsanalyse in Abschnitt 3.2 verwendet wurden. Die Berechnung erfolgte mit OPENMOLCAS, wobei im Gegensatz zu ORCA NEVPT2 statt CASPT2 für die dynamische Korrelation, CASSI statt QDPT für die Spin-Bahn-Kopplung und die ANO-RCC-MB-Basisätze statt DKH-def2-TZVPP bzw. SARC-DKH-TZVPP verwendet wurden. Zahlreiche Testrechnungen für die Atome und die oktaedrischen Komplexe konnten jedoch belegen, dass die Ergebnisse der beiden Programme sehr gut übereinstimmen.

Für den Vergleich der simulierten Spektren der Komplexe mit U, Np und Pu dient jeweils ein aufgenommenes Absorptionsspektrum des gelösten Komplexes in THF mit einer Konzentration von 10 mM. In Abb. 3.17 sind die Spektren dargestellt. Das Pa-Spektrum besitzt zwei Hauptbanden bei 964 und 1108 nm, welche (aufgrund der

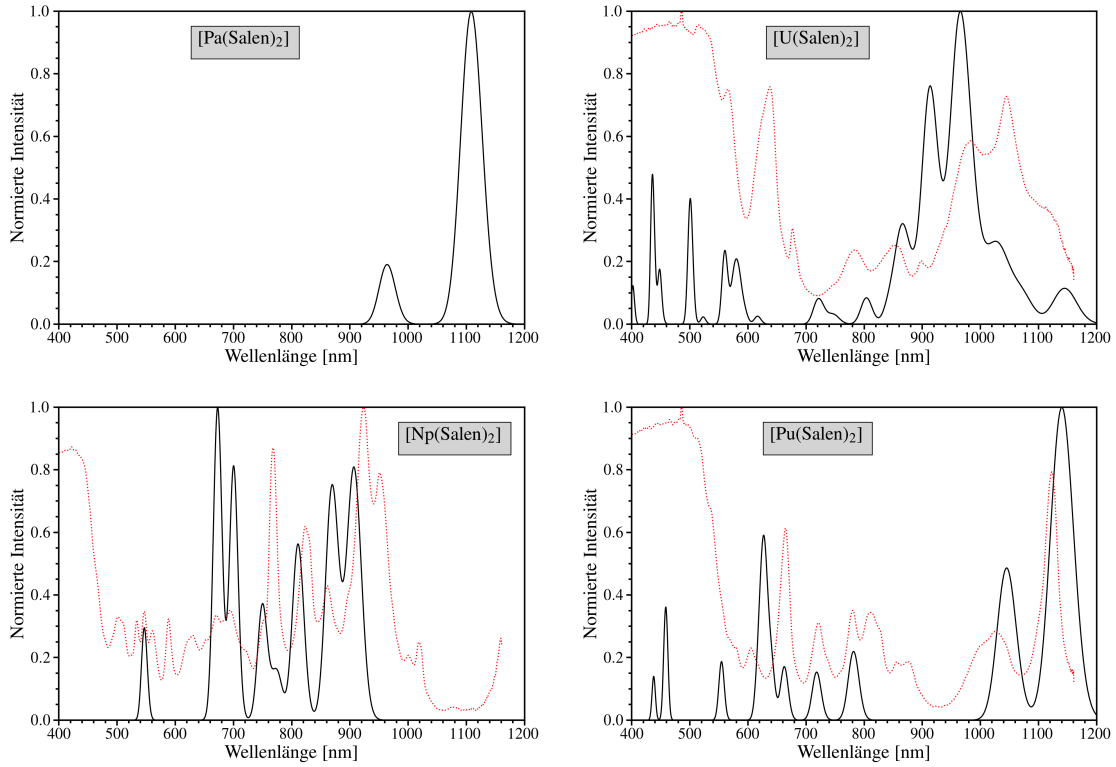


Abb. 3.17: Simulierte (schwarz) und experimentelle (rot) Absorptionsspektren im Vergleich für $[\text{An}(\text{Salen})_2]$, $\text{An} = \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$. Für $[\text{Pa}(\text{Salen})_2]$ existiert bisher kein experimentelles Spektrum.

f^1 -Konfiguration) natürlich als $(^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2})$ -Übergänge identifiziert werden. Da die Abwesenheit eines Ligandenfelds höchstens eine Bande zulässt (vgl. Abschnitt 3.3.1), ist ersichtlich, dass eine Aufspaltung durch die chemische Umgebung stattfindet. Die Qualität der Berechnung lässt sich jedoch ohne Vergleichsspektrum nicht beurteilen.

Für den U-Komplex wird zwischen 825 und 1104 nm eine breite Bande mit mehreren Übergängen beobachtet, welche experimentell zwischen 980 und 1180 nm liegt. Diese können $(^3H_4 \rightarrow ^3F_4)$ - und $(^3H_4 \rightarrow ^3F_3)$ -Übergängen zugeordnet werden. Im kurzwelligen Bereich zwischen 400 und 600 nm sind $(^3H_4 \rightarrow ^1D_2)$ -Übergänge zu beobachten, welche jedoch durch die organischen Übergänge verdeckt werden.

Für den Np-Komplex werden vergleichsweise wenige, dafür starke, Übergänge im Bereich zwischen 650 und 950 nm beobachtet, welche im Experiment wieder rotverschoben

ben (zu niedrigeren Energien) auftauchen. Bei 869 und 907 nm sind ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$)-Übergänge zu beobachten, wohingegen die Banden bei 674 und 702 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$)-Übergängen zugeordnet werden können. Bei 810 nm ist eine einzelne intensive Bande zu beobachten, welche zu einem stark spin-bahn-gekoppelten ($^4I_{9/2} \rightarrow [^2H_{9/2} + ^2G_{9/2}]$)-Übergang gehört. Die weniger intensiven Banden bei 547 und 750 nm sind jeweils ein ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$)- sowie ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$)-Übergang.

Für den Pu-Komplex sind die beiden Banden bei 1045 und 1140 nm, jeweils ($^5I_4 \rightarrow ^5I_6$)-Übergänge, im Vergleich zum Experiment rotverschoben, weisen jedoch eine vergleichsweise geringe Abweichung von ca. 50 nm auf. Darüber hinaus stimmen die Bandenlagen im Bereich von 600 bis 800 nm besser mit dem Experiment überein als für U und Np, auch wenn nicht die komplette Vielfalt an Übergängen gefunden wird. Diese können überwiegend als ($^5I_4 \rightarrow ^5F_3$)-Übergänge identifiziert werden. Die intensitätsschwachen Banden bei 554 nm und um 450 nm jeweils den Übergängen ($^5I_4 \rightarrow ^5G_3$) bzw. ($^5I_4 \rightarrow ^5F_5$) zugeordnet werden. Diese verschwinden jedoch wie bereits für U unter den organischen Anregungen.

Die Ursache für die relativ gute Übereinstimmung des Pu-Spektrums mit dem Experiment kann in den Ergebnissen der Bindungsanalyse der $[An(Salen)_2]$ -Komplexe gefunden werden. Hier konnte ein höherer ionischer Bindungscharakter für Pu im Vergleich zu Np und U beobachtet werden. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass die Orbitale der Ligand-Atome auf die elektronische Struktur des Pu weniger Einfluss haben und damit der gewählte aktive Raum (ausschließlich die sieben f-Orbitale) für Pu ein besseres Modell der Wellenfunktion darstellt als für Np und U, was sich auf die Qualität der berechneten Spektren auswirkt.

Insgesamt ist die Simulation der Spektren im Rahmen der Einschränkungen mit Abweichungen von 50...200 nm in überzeugender Übereinstimmung mit dem Experiment. Diese Abweichungen lassen sich sowohl von theoretischer als auch experimenteller Seite begründen.

Aus experimenteller Sicht ist nicht klar, wie stabil der $[An(Salen)_2]$ -Komplex in Lösung ist. Es kann daher sein, dass parallel auch der 1:1-Komplex $(An:Salen)$ vorliegt, welcher das Spektrum beeinflusst. In dem Zusammenhang würden sich spektroskopische Untersuchungen an Einkristallen anbieten, welche eindeutigere molekulare Strukturen aufweisen.

In die Berechnung fließen einige Näherungen ein, deren Auswirkungen eingeordnet

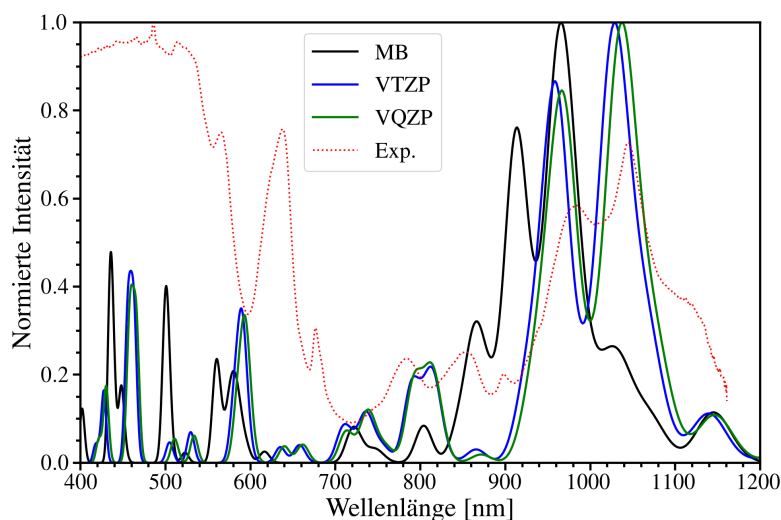


Abb. 3.18: Berechnete Absorptionsspektren von $[U(\text{Salen})_2]$ für die verschiedenen Basissätze ANO-RCC-MB (schwarz), ANO-RCC-VTZP (blau) und ANO-RCC-VQZP (grün) im Vergleich mit dem Experiment (rot).

werden müssen. Zum einen kann möglicherweise der aktive Raum (nur die sieben f-Orbitale) zu klein gewählt sein. Es könnten die Orbitale der Ligand-Atome und ebenso die metallzentrierten d-Orbitale eine größere Rolle spielen, was bereits im Zuge der Betrachtung der Kovalenz beobachtet wurde. Hierauf wird im folgenden Abschnitt genauer eingegangen. Darüber hinaus wurde für alle Atome der Basissatz ANO-RCC-MB verwendet. Dieser ist zwar chemisch intuitiv, besitzt aber nicht die Flexibilität eines Triple-Zeta- oder Quadruple-Zeta-Basissatzes (ANO-RCC-VTZP bzw. -VQZP). Diese sind jedoch sehr groß und eine Verwendung dieser Basissätze für alle Atome wäre zu rechenintensiv. Stattdessen kann jedoch ein großer Basissatz nur für die Atome verwendet werden, welche für die spektroskopische Betrachtung wichtig sind, also das Actinid und die Ligand-Atome O und N. Für die weiter entfernten Atome C und H kann jedoch weiterhin der ANO-RCC-MB-Basissatz verwendet werden. Dies soll nun am Beispiel des Uran-Komplexes analysiert werden.

Abb. 3.18 zeigt die Absorptionsspektren mit den drei verschiedenen Basissätzen ANO-RCC-MB, -VTZP und -VQZP für U, N und O. Es ist eine deutliche Verbesserung beim Übergang von MB zu VTZP zu erkennen. Dies zeigt sich an den beiden Hauptbanden, die von 914 und 964 nm (MB) zu 959 und 1029 nm (VTZP) rotver-

schoben werden und damit nun wesentlich näher am Experiment (983 und 1044 nm) liegen. Mit dem VQZP-Basissatz (967 und 1038 nm) ist sogar eine nochmalige Verbesserung möglich. Eine weitere markante Steigerung der Genauigkeit kann an der Bande um 580 nm erkannt werden, welche im Fall des MB-Basissatzes aufgespalten ist, für VTZP und QVZP jedoch nicht, welche damit nun eindeutiger der experimentell beobachteten Bande bei 636 nm zugeordnet werden kann.

Es zeigt sich also, dass die Verwendung eines größeren Basissatzes zu einer beträchtlichen Erhöhung der Genauigkeit führen kann. Dies geht natürlich zu Lasten der Rechenzeit, welche anhand des rechenaufwendigsten Schritts, der CASPT2-Berechnung, zu erkennen ist. Diese erhöht sich von einer Stunde (MB) über zwei Tage und zwei Stunden (VTZP) auf acht Tage und drei Stunden (VQZP). In diesem Sinne bietet also die VTZP-Basis einen Kompromiss, der für eine moderate Rechenzeit eine erhebliche Verbesserung liefert.

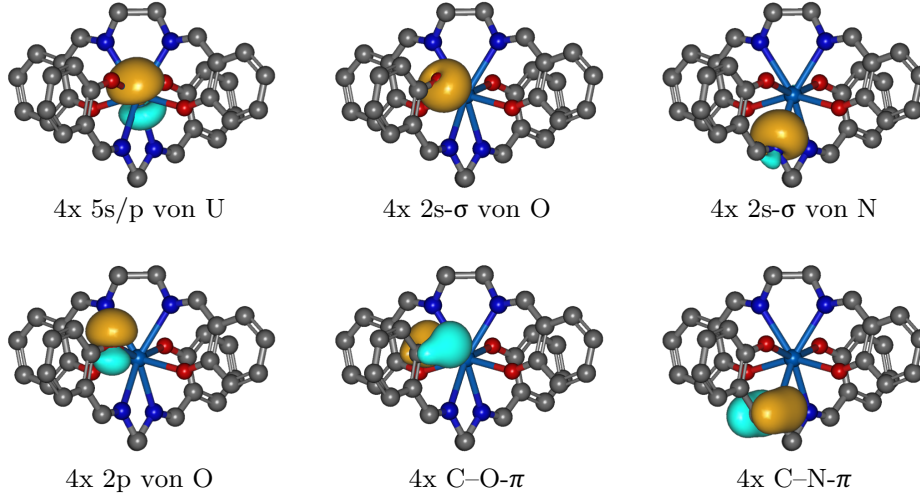
Die abschließende Frage dieses Abschnitts widmet sich der Suche nach einem geeigneteren aktiven Raum, welcher nach objektiven Standpunkten mit Hilfe der DMRG-Methode und ihren extrahierbaren Kennzahlen beantwortet werden kann.

3.3.4 DMRG-Berechnungen der Komplexe $[\text{An}(\text{Salen})_2]$, An = Pa, U, Np, Pu

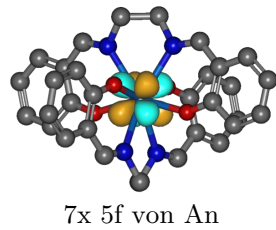
Wie in Abschnitt 2.2.1 eingeführt, stellt die DMRG-Methode eine Approximation der Full-CI-Methode dar. Analog kann eine CASSCF-Berechnung durch eine DMRG-SCF-Berechnung ersetzt werden. Um in diesem Abschnitt den aktiven Raum der Komplexe $[\text{An}(\text{Salen})_2]$ zu analysieren, wird jedoch statt einer DMRG-SCF- eine DMRG-CI-Berechnung durchgeführt. Der einzige Unterschied besteht darin, dass auf die Optimierung der MO-Koeffizienten verzichtet wird. Stattdessen wird eine CAS(x ,70)-SCF-Berechnung mit x f-Elektronen durchgeführt, die Orbitale lokalisiert und nach chemischen Gesichtspunkten untersucht, um einen chemisch sinnvollen aktiven Raum für die DMRG-CI-Rechnung zu bestimmen.

Dies wurde für die Reihe An = Pa, U, Np, Pu durchgeführt, wobei immer ein ähnlicher Satz an Orbitalen gewählt wurde. Diese sind in Abb. 3.19 dargestellt. Für alle untersuchten Komplexe bilden das zum Actinid gehörende 5s-Orbital und die zugehörigen drei 5p-Orbitale Linearkombinationen, die an sp^3 -Orbitale erinnern und

Doppelt besetzt



f-Orbitale



Nicht besetzt

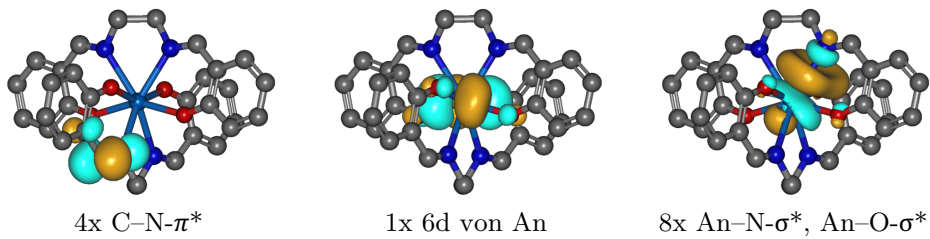


Abb. 3.19: Orbitale der aktiven Räume der DMRG-CI-Berechnungen für $[\text{An}(\text{Salen})_2]$, An = Pa, U, Np, Pu.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.6: Nummerierung der Orbitale für die Entanglement-Diagramme (Abb. 3.20) für jeden untersuchten Komplex zusammen mit der Anzahl an Elektronen, welche sich aus allen Orbitalen jeder Art ergeben. Die letzte Zeile gibt den aktiven Raum für die DMRG-Berechnung an (e = Elektronen, o = Orbitale).

Orbitale	[Pa(Salen) ₂]	[U(Salen) ₂]	[Np(Salen) ₂]	[Pu(Salen) ₂]	Anz. El.
5s/5p (An)	1, 6, 7, 8	1, 6, 7, 8	1, 7, 8, 9	1, 7, 8, 9	8
C–N- π	13, 16, 17, 19	13, 15, 16, 18	14, 15, 17, 18	6, 14, 16, 18	8
C–O- π	10, 11, 12, 13	9, 10, 11, 12	10, 11, 12, 13	10, 11, 12, 13	8
2s- σ -N	9, 14, 18, 20	14, 17, 19, 20	6, 16, 19, 20	15, 17, 19, 20	8
2s- σ -O	3, 4, 5, 21	3, 4, 5, 22	2, 4, 5, 23	2, 3, 4, 5	8
El.-Paar (O)	2, 22, 23, 24	2, 21, 23, 24	3, 21, 22, 24	21, 22, 23, 24	8
5f (An)	25...31	25...31	25...31	25...31	1...4
C–N- π^*	32, 33, 34, 35	32, 33, 34, 35	32, 33, 34, 35	32, 33, 34, 35	0
6d (An)	36	36	36	36	0
An–N σ^*	37, 38, 39, 44	37, 38, 39, 44	37, 38, 39, 44	37, 38, 39, 44	0
An–O σ^*	40, 41, 42, 43	40, 41, 42, 43	40, 41, 42, 43	40, 41, 42, 43	0
aktiver Raum	(49e,44o)	(50e,44o)	(51e,44o)	(52e,44o)	

allesamt doppelt besetzt sind. Da diese auf die energetisch höherliegenden Orbitale einen schiebenden Effekt haben können, werden diese in den aktiven Raum mit aufgenommen. Weiterhin muss der bereits zuvor als aktiv deklarierte Satz an 5f-Orbitalen der Actinid-Ionen betrachtet werden, insgesamt sieben mit einem (Pa), zwei (U), drei (Np) oder vier (Pu) Elektronen. Die Actinide betreffend kommen letztlich noch ein 6d-Orbital des Actinids und acht Linearkombinationen aus σ^* -ähnlichen Orbitalen zwischen dem jeweiligen Actinid und den koordinierenden Atomen N und O hinzu. Darüber hinaus sind sämtliche Orbitale mit Beteiligung von N- und O-Atomen interessant. Dies betrifft im Einzelnen die 2s- σ -ähnlichen Orbitale jedes koordinierenden Atoms, C–N- π -Orbitale mit korrespondierendem C–N- π^* -Orbital, ebenfalls ein Paar pro Stickstoff sowie analog dazu ein C–O- π -Orbital pro Sauerstoff. Entsprechende C–O- π^* -Orbitale konnten nicht beobachtet werden. Als letztes kommen noch die freien Elektronenpaare der O-Atome hinzu, welche in 2p-Orbitalen sitzen. Dies ist in Tab. 3.6 noch einmal zusammengefasst.

3.3 Multireferenzrechnungen angeregter Zustände der Actinide

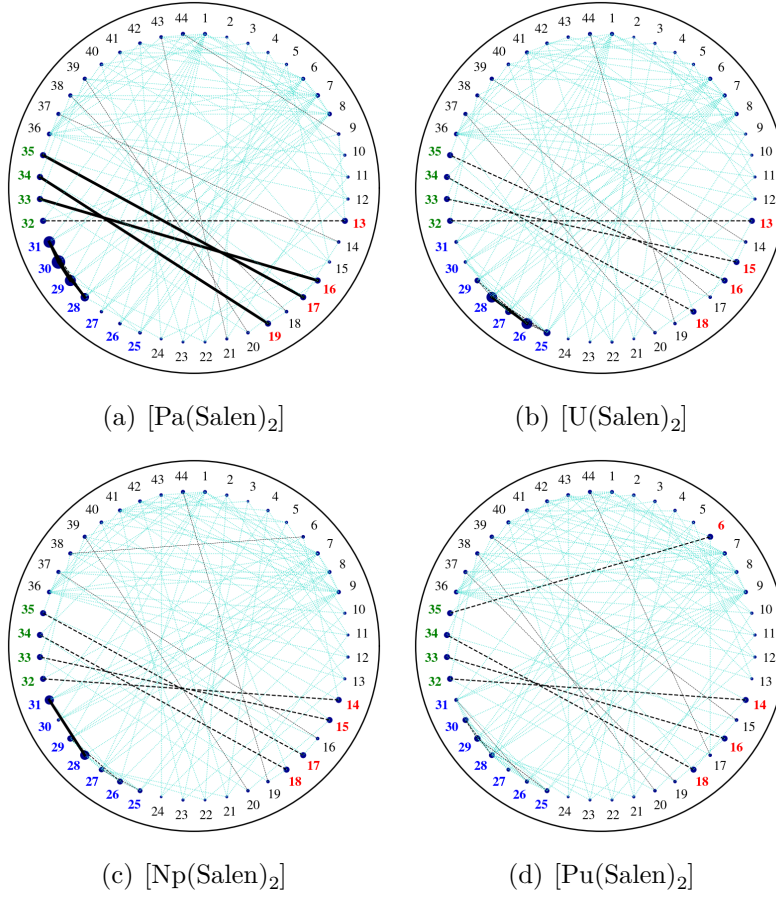


Abb. 3.20: Entanglement-Diagramme der vier Komplexe. Rot = C–N- π , blau = An-5f, grün = C–N- π^* ; I_{ij} (grün, gepunktet) < I_{ij} (dünn, schwarz, gestrichelt) < I_{ij} (dick, schwarz, gestrichelt) < I_{ij} (schwarz, durchgezogen). Siehe Tab. 3.6 für die Zuordnung der Nummern zu den Orbitalen.

Für die Auswahl potenzieller Orbitale für den aktiven Raum eignen sich sogenannte *Entanglement*-Diagramme, wie sie in Abb. 2.5 dargestellt sind. Diese stellen den Beitrag der Orbitale zur statischen Korrelation (und damit deren Notwendigkeit im aktiven Raum) über die Visualisierung der Ein-Orbital-Entropie $s_i(1)$ (Kreise) und der *mutual information* I_{ij} (Linien) anschaulich dar (vgl. Abschnitt 2.2.1). Diese Diagramme sind für die Komplexe in Abb. 3.20 dargestellt. Die Actinidkomplexe unterscheiden sich im Wesentlichen nur in der Reihenfolge der Orbitale (siehe Tab. 3.6). Es lassen sich also allgemeingültige Aussagen über die Komplexe treffen, welche hier exemplarisch am U-Komplex erarbeitet werden. Die 5s/5p-Orbitale

des Urans zeigen eine systematische Korrelation mit den 5f-Orbitalen (blau). Dies deutet auf den bereits angesprochenen schiebenden Effekt hin, welcher jedoch nur schwach ausgeprägt ist, weshalb die 5s/5p-Orbitale im aktiven Raum vernachlässigt werden können. Ebenso zeigen die C–O- π -, O-2s- σ -, sowie O-2p-Orbitale nur eine geringe Entropie. Interessanter sind hierbei die vom N ausgehenden Orbitale. Eine mittelstarke Entropie zeigen die N-2s- σ -Orbitale, welche mit den korrespondierenden U–N- σ^* -Orbitalen verschränkt sind. Der stärkste Informationsaustausch findet jedoch zwischen den C–N- π - und den C–N- π^* -Orbitalen (jeweils rot bzw. grün) statt, welche somit für eine Berücksichtigung im aktiven Raum in Frage kommen.

Es fällt auf, dass es keinen starken Informationsaustausch zwischen den 5f-Orbitalen und den Ligandenorbitalen gibt. Dies würde bedeuten, dass nur ein geringer Einfluss der Ligand-Orbitale auf die Actinid-zentrierten f-Orbitale zu erwarten wäre. Dennoch kann mit Hilfe dieser Diagramme eine objektive Erstellung eines aktiven Raums mit 10 Elektronen in 15 Orbitalen (U-5f, C–N- π , C–N- π^*) oder sogar 18 Elektronen in 23 Orbitalen (U-5f, C–N- π , C–N- π^* , N-2s- σ , U–N- σ^*) erfolgen, womit dann bspw. auch die Anregungen des Liganden berücksichtigt werden können und somit die Berechnungen den experimentellen Spektren noch näher kommen könnten.

Neben der objektiven Einschätzung möglicher aktiver Räume können diese DMRG-Berechnungen auch mit den Erkenntnissen aus der Bindungsanalyse dieser Komplexe verknüpft werden. Statische Korrelation findet sich in unter anderem in Systemen, wo chemische Bindungen gebrochen oder gebildet werden. Sind zwei Atome im Gleichgewichtsabstand voneinander entfernt liegt keine statische Korrelation vor, wird die Bindung gedehnt bzw. geschwächt, steigt die statische Korrelation. Allgemein wurde eine geringe Entropie der O-zentrierten Orbitale und damit ein geringer Beitrag zur statischen Korrelation beobachtet. Im Gegenzug wiesen N-zentrierte Orbitale eine höhere Entropie auf. So gesehen liegt also eine besser ausgebildete und damit kovalentere Bindung zwischen den Actiniden und O vor, wohingegen die An–N-Bindung als schwächer und weniger kovalent zu bewerten ist. Diese Erkenntnisse stimmen mit denen der qualitativen und quantitativen Analyse der chemischen Bindung überein.

Nachdem nun am Beispiel des U-Komplexes zwei erweiterte aktive Räume, (10e,15o) und (18e,23o), erarbeitet wurden, soll für ersteren das Absorptionsspektrum für den berechnet und mit dem kleineren aktiven Raum (zwei Elektronen in sieben

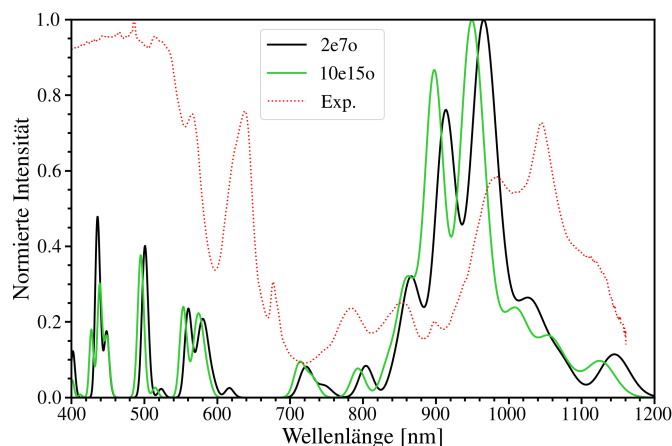


Abb. 3.21: Berechnete Absorptionsspektren für $[U(\text{Salen})_2]$ für verschiedene aktive Räume (2e,7o) in schwarz und (10e,15o) in grün im Vergleich mit dem Experiment (rot).

5f-Orbitalen, 2e7o) und der experimentellen Messung verglichen werden. Hierbei wurde erneut der kleine MB-Basissatz wie in den vorigen Berechnungen verwendet. Die Spektren sind in Abb. 3.21 gezeigt. Überraschenderweise ist hier eine Blauverschiebung des Absorptionsspektrums (im Gegensatz zur erhofften Rotschiebung) für den größeren aktiven Raum im Vergleich zum kleineren aktiven Raum zu beobachten. Diese Blauverschiebung von ca. 10...20 nm erstreckt sich über das gesamte Spektrum, wobei sich an den Formen der Banden recht wenig geändert hat. Eine mögliche Erklärung hierfür kann sein, dass der aktive Raum zwar größer aber dafür unbalancierter geworden ist, dass also der noch größere aktive Raum (18,23) verwendet werden müsste. Für diese Diskussion lohnt sich jedoch ein Blick auf die Rechenzeiten der CASPT2-Berechnung. Diese betrug für den kleinen aktiven Raum eine Stunde, wohingegen für den mittelgroßen aktiven Raum 28 Tage beansprucht wurden. Dies zeigt eindrücklich, dass die CASSCF-Methode und damit auch die CASPT2-Methode ein technisches Limit besitzen, welches schnell erreicht ist. Demzufolge bietet es sich an, den aktiven Raum (18e,23o) in einer quantitativ hochwertigen DMRG-SCF-Berechnung zu verwenden, um den Einfluss weiterer Orbitale zu untersuchen.

Eine weitere wichtige Frage stellt sich hier nach dem Multireferenzcharakter der Verbindungen. Dieser kann über $Z_{s(1)}$ (Gl. (2.20)) quantifiziert werden. Dies ist für

Tabelle 3.7: Maß $Z_{s(1)}$ des Multireferenzcharakters für verschiedene aktive Räume. $x = 1...4$ für Pa...Pu. Siehe Text für die Zusammensetzung der aktiven Räume.

	$Z_{s(1)}$		
	$(xe,7o)$	$((8+x)e,15o)$	$((16+x)e,23o)$
$[\text{Pa}(\text{Salen})_2]$	0.21	0.14	0.10
$[\text{U}(\text{Salen})_2]$	0.14	0.11	0.08
$[\text{Np}(\text{Salen})_2]$	0.11	0.10	0.07
$[\text{Pu}(\text{Salen})_2]$	0.06	0.07	0.06

die drei verschiedenen aktiven Räume $(xe,7o)$ (nur die $x = 1...4$ f-Elektronen in den 5f-Orbitalen), $((8+x)e,15o)$ und $((16+x)e,23o)$ (jeweils wie oben angegeben) in Tab. 3.7 angegeben. Der Multireferenzcharakter nimmt offensichtlich von Pa zu Pu ab. Dies kann möglicherweise mit der Anzahl der Elektronen zusammenhängen. Für eine Bestätigung dieser These würden die Berechnungen mit weiteren Vertretern entlang der Serie, hauptsächlich Am und Cm, helfen. Mit 0.21 für den kleinsten aktiven Raum besitzt der Pa-Komplex einen starken Multireferenz-Charakter und würde demnach für eine qualitativ korrekte Wellenfunktion Methoden wie CASSCF oder DMRG benötigen. Der Pu-Komplex hingegen besitzt unabhängig vom aktiven Raum mit 0.06 einen Einzelreferenzcharakter, sodass hierbei Methoden wie DFT oder Coupled-Cluster für die Berücksichtigung der Korrelation ausreichen. U und Np sind hingegen Grenzfälle. Hier kann abermals die Bindungsanalyse der Verbindungen helfen. Es wurde gezeigt, dass Pu einen ionischeren Bindungscharakter besitzt als Pa, U und Np, was bereits zu einer besseren Übereinstimmung des Absorptionsspektrums mit dem Experiment verglichen mit U und Np führte. Dadurch sinkt der offenschalige (kovalente) Charakter und geht mehr Richtung geschlossenschalige ionische Bindung. Damit sinkt auch der Multireferenzcharakter des Pu-Komplexes. Mit der Erweiterung des aktiven Raums um die Ligandorbitale sinkt der Multireferenz-Charakter, da der Ligand wie die meisten organischen Moleküle starken Einzelreferenz-Charakter aufweist, welcher beim erweiterten aktiven Raum stärker in den Vordergrund tritt. Dies gilt soweit jedoch nur für Grundzustände. Angeregte Zustände können weitaus stärkeren Multireferenz-Charakter besitzen. Gleichzeitig zeigen die DMRG-Berechnungen damit, dass die Verwendung von DFT zur Bin-

dungsanalyse in den vorigen Kapiteln gerechtfertigt ist.

Die teils sehr komplexe Natur der elektronischen Struktur molekularer Systeme stellt die Quanten- und Computerchemie vor große Herausforderungen, die nur Multikonfigurations- und -referenzmethoden bewältigen können. Wie in diesem Kapitel gezeigt werden konnte, stellt die aufeinanderfolgende Berücksichtigung der statischen Korrelation (CASSCF, DMRG), der dynamischen Korrelation (NEVPT2, CASPT2) und der Spin-Bahn-Kopplung (QDPT, CASSI) eine zwar teure (bzgl. Rechenkapazität) jedoch sehr genaue Methodenkombination zur quantitativen Berechnung elektronischer Eigenschaften von Actiniden und deren Komplexen dar. Andere populäre Methoden wie die *time-dependent* DFT (TD-DFT)^[209], welche insbesondere für organische Moleküle hervorragende Ergebnisse liefern, können für derartige Komplexe, wie sie hier betrachtet wurden, nicht verwendet werden, da insbesondere der Multireferenzcharakter und die Spin-Multiplizitäten nicht korrekt beschrieben werden können.

Anfangen bei Berechnungen der Actinid-Ionen konnte der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung verdeutlicht werden. Für die oktaedrischen Komplexe wurde gezeigt, dass im Gegensatz zu Lanthaniden das Ligandenfeld einen entscheidenden Einfluss auf die Energie der Zustände und damit auch auf die f-f-Übergänge besitzt, jedoch noch die „Schwachfeld“-Näherung für die Bezeichnung der Terme ausreicht. Mit diesen ersten Resultaten wurden die elektronischen Spektren der Komplexe $An(Salen)_2$, $An = Pa-Pu$, simuliert und für U, Np und Pu mit experimentellen Daten verglichen. Hierbei ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung in Anbetracht der Näherungen und experimentellen Unsicherheiten. Die Übereinstimmung konnte durch die Verwendung größerer Basissätze weiter gesteigert werden, sodass hier Abweichungen von nur wenigen Wellenlängen erreicht wurden. Im Abschluss wurde die DMRG-Methode verwendet, um die Zulässigkeit des aktiven Raums, bestehend aus den 5f-Orbitalen, objektiv zu analysieren und zu verbessern. Es zeigte sich anhand der Entanglement-Diagramme, dass Wechselwirkungen zwischen den Actiniden und den Liganden recht klein, aber dennoch vorhanden sind und damit im Einklang mit der Bindungsanalyse stehen. Erste Berechnungen mit einem erweiterten aktiven Raum führten jedoch zu einer Verschlechterung der Übereinstimmung zwischen simuliertem und experimentell ermitteltem UV-Vis-Spektrum. Weitere Untersuchungen mit

den größeren aktiven Räumen und der DMRG-Methode sowie die Aufnahme von Festkörper-UV-Vis-Spektren können die Lücke zwischen Theorie und Experiment weiter schließen.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Serie $[M(\text{Salen})_2]$ sowie die zwei Serien $[MCl((S)\text{-PEBA})_3]$ und $[MN_3((S)\text{-PEBA})_3]$ mit $M = \text{Ce, Th, Pa, U, Np, Pu}$ im vierwertigen Oxidationszustand hinsichtlich ihrer chemischen Bindung zwischen Metall und Ligand und insbesondere des Einflusses der Valenz-f-Elektronen auf die Kovalenz mit einer Bandbreite moderner Methoden aus dem Bereich der Realraumbindungsanalyse untersucht. Darüber hinaus wurde eine Kombination von fortgeschrittenen wellenfunktionsbasierten Methoden verwendet, um die elektronische Struktur der Grund- und angeregten Zustände der Actinide Pa, U, Np und Pu quantitativ zu beschreiben. Dies führte zu hochgenauen Berechnungen der Übergangsenergien für Pa^{4+} und U^{4+} sowie deren oktaedrischer Komplexe mit Cl^- und F^- , welche einer gruppentheoretischen Analyse unterzogen wurden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden die elektronischen Spektren der Komplexserie $[\text{An}(\text{Salen})_2]$ mit $\text{An} = \text{Pa, U, Np}$ und Pu berechnet. DMRG-Berechnungen für diese Komplexe wurden verwendet um die Parameter der Berechnungen auf objektive Weise anzupassen, welche das Potential zur Verbesserung der Qualität der Berechnungen besitzen. Darüber hinaus konnte ein Großteil der Erkenntnisse mit experimentellen Daten verglichen werden. Dies umfasst Kristallstrukturen sowie Absorptionsspektren für die meisten der hier untersuchten Komplexe.

Mit (S)-PEBA als reinem N-Donor wurde in der Serie der frühen Actinide eine stetige Abnahme der Bindungslängen beobachtet, welche sowohl experimentell als auch durch quantenchemische Strukturoptimierungen bestimmt wurden. Da der Verlauf den ionischen Radien der Bindungspartner folgt, spricht dies für eine hauptsächlich ionische Bindung zwischen Metall und Ligand und einen geringen Einfluss der f-Elektronen auf die chemische Bindung in diesen Komplexen. Sterische Effekte zwi-

schen den großen PEBA-Liganden und dem zusätzlichen Cl^- bzw. N_3^- -Ion sorgten für eine asymmetrische Bindung der Liganden an alle Metalle außer Pu. Die Strukturoptimierung ergab für Pu eine auffallend symmetrische Bindung der Liganden, wobei hier die experimentelle Bestätigung noch aussteht.

Eine Analyse der Delokalisierungsindizes konnte im Gegensatz zu den Bindungslängen einen Einfluss der f-Elektronen feststellen. Demnach bildet Th, welches keine f-Elektronen besitzt, die ionischsten Bindungen aus. Die Kovalenz stieg über Pa zu U und änderte sich dann für Np und Pu nur noch wenig. Dass sich dieser Trend nicht in den Bindungslängen widerspiegelt, zeigt dass die sterischen Effekte der Liganden den Einfluss der f-Elektronen überdecken. Obwohl Ce, das 4f-Analogon von Th, formal ebenfalls keine f-Elektronen besitzt, konnte eine Kovalenz beobachtet werden, welche zwischen Pa und U liegt. Dies deutet auf eine bessere energetische Übereinstimmung zwischen Ce- und Ligandorbitalen im Vergleich zu Th hin.

Somit stellt sich die Frage nach der Beteiligung der d- und f-Orbitale, welche mit Hilfe der NPA betrachtet werden kann. Th zeigte sowohl für die d-Besetzung als auch für den f-Überschuss in beiden Komplex-Serien die geringsten Werte, was ebenfalls auf die ionischste Bindung hinweist. Ce besitzt hingegen die höchste d-Besetzung und einen nur geringfügig niedrigeren f-Überschuss als die Actinide mit f-Elektronen (Pa-Pu). Die höhere Kovalenz der Ce-Ligand-Bindungen ist daher auf eine starke Beteiligung der 5d-Orbitale zurückzuführen. Die Elemente mit f-Elektronen zeigen ein Maximum der Besetzungen beim U, was die hohe Kovalenz, welche in der QTAIM-Analyse beobachtet wurde, bestätigt.

Der Salen-Ligand besitzt im Gegensatz zu (S)-PEBA neben N auch O als koordinierendes Atom, was einen direkten Vergleich der Bindungen möglich machte. Vergleichbar mit den obigen S-PEBA-Komplexen wurde eine weitgehend ionische M–N- bzw. M–O-Bindung ausgemacht. Jedoch sind die Salen-Liganden im Gegensatz zu den PEBA-Liganden sterisch weniger anspruchsvoll, sodass bereits bei den Bindungslängen eine Abweichung von den Ionenradien beobachtet wurde, was auf einen kovalenten Anteil zurückgeführt werden kann. Weiterhin zeigte sich die M–O-Bindung durch kürzere Bindungen deutlich kovalenter als die M–N-Bindungen. Die NCI- und DORI-Plots offenbarten jedoch intermolekulare sterische Wechselwirkun-

gen zwischen den Liganden, welche die Bindungslängen beeinflussen.

Die Dichtedifferenzen offenbarten eine starke Polarisierung des freien Elektronenpaars am Sauerstoff und zeigten, dass diese erhöhte Elektronendichte zwischen Metall und O zur kovalenten Bindung genutzt wird. Dieser Effekt war für N viel schwächer, was den ionischeren Bindungscharakter erklärt. Dies wurde ebenfalls durch die zahlreichen Kennzahlen der quantitativen Bindungsanalyse bestätigt.

Entlang der Serie konnte unabhängig von der Methode Th wieder als Actinid mit den ionischsten Bindungen identifiziert werden. Die Th-Ligand-Bindungen besaßen die geringsten Werte für alle QTAIM-Parameter sowie die negativste ionische Bindungsenergie. Je nach herangezogenem Parameter konnten Pa, U oder Np als kovalenteste Actinide mit einem Maximum bei U ausgemacht werden, wobei die Unterschiede gering sind. Es konnte wie bereits für die PEBA-Komplexe gezeigt werden, dass sowohl die d- als auch die f-Orbitale für die Bindungen eine vergleichbar große Rolle spielen, wobei diesmal Pa bis Pu eine höhere f-Beteiligung aufweisen. Ce bildet vergleichbar kovalente Bindungen aus wie Pu, welche zwischen Th auf der einen und Pa, U und Np auf der anderen Seite liegen, wobei für Ce eine höhere d-Beteiligung und eine geringere f-Beteiligung beobachtet wurde.

Die Methodenkombination zur Erfassung der statischen und dynamischen Korrelation sowie der Spin-Bahn-Kopplung erwies sich als qualitativ hochwertige Wahl zur Berechnung der Grund- und angeregten Zustände der Actiniden Pa bis Pu. Fehler von 3 bis 4 % im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen erweisen sich für die atomaren Berechnungen als gute Ausgangslage zur Berechnung größerer Systeme. Hierfür wurde bereits festgestellt, dass die Berücksichtigung der dynamischen Korrelation und der Spin-Bahn-Kopplung dringend notwendig ist. Die Beimischung höherer Terme lag teilweise über 50 %. Für die oktaedrischen Komplexe $[\text{AnX}_6]^{2-}$ mit $\text{An} = \text{Pa}, \text{U}$ sowie $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ wurde der Einfluss des Ligandenfeldes auf die elektronischen f-f-Übergänge gruppentheoretisch untersucht, wobei der erste Versuch zur Erstellung eines Tanabe-Sugano-Diagramms für beide f-Konfigurationen unternommen wurde. Die berechneten elektronischen Absorptionsspektren der Komplexe $[\text{An}(\text{Salen})_2]$ mit $\text{An} = \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}$ und Pu zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten, welche durch den Einsatz größerer Basissätze am Beispiel des U-Komplexes

nochmals verbessert werden konnte. Die entsprechenden Übergänge konnten den beteiligten Termen zugeordnet werden.

Die DMRG-Berechnungen konnten für die Komplexe $[\text{An}(\text{Salen})_2]$ mit $\text{An} = \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}$ und Pu basierend auf den eingangs durchgeführten CASSCF-Berechnungen angeschlossen werden. Die Analyse der Ein- und Zwei-Orbital-Entropien lieferte einen objektiven Eindruck für die Notwendigkeit der Berücksichtigung bestimmter Orbitale im aktiven Raum der Berechnungen. Es stellte sich heraus, dass zusätzlich zu den f-Orbitalen die Berücksichtigung von C–N- π - und den korrespondierenden C–N- π^* -Orbitalen zu keiner Verbesserung des Absorptionsspektrums des U-Komplexes führte, wobei hier weitere Rechnungen notwendig sind. Die oben genannten Entropien bieten darüber hinaus eine Aussage über die chemische Bindung in den Komplexen, die nochmals bestätigt, dass die An–O-Bindung kovalenter ist als die An–N-Bindung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit legen offen, dass sowohl die chemische Bindungsanalyse als auch die Berechnungen spektraler Parameter in Kombination mit experimentellen Befunden zwingend notwendig sind für das grundlegende Verständnis der elektronischen Struktur der Actinide. Hieraus können potenzielle Konsequenzen für ihr chemisches Verhalten und damit letztlich Prozesse in der Natur, bspw. für die Endlagerforschung abgeleitet werden. Auf der anderen Seite wird auch aufgezeigt, dass die Actinidenchemie in dem Punkt noch am Anfang einer sehr interessanten Forschung steht. Laborexperimente können nur unter besonderen Sicherheitsvorkehrungen und damit nicht in jedem Labor durchgeführt werden. Hochgenaue quantenchemische Berechnungen an Actiniden sind noch nicht routinemäßig möglich, erfahren aber stetig neue Entwicklungen. Durch den Vergleich der Berechnungen mit den Laborergebnissen konnte gezeigt werden, dass die verwendeten Methodenkombinationen, insbesondere die der Multireferenzberechnungen, hohes Potential für quantitative Berechnungen elektronischer, elektrischer und magnetischer Eigenschaften besitzen. Somit sind auch für die kommenden Jahre spannende Ergebnisse zu chemischen, technologischen und umweltrelevanten Fragestellungen zu erwarten.

Literaturverzeichnis

- (1) Morss, L. R.; Edelstein, N. M.; Fuger, J., *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*; Springer Netherlands: Dordrecht, **2006**.
- (2) Maher, K.; Bargar, J. R.; Brown, G. E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3510–3532.
- (3) Natrajan, L. S.; Swinburne, A. N.; Andrews, M. B. et al. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *266-267*, 171–193.
- (4) Nworie, F. S. *J. Anal. Pharm. Res.* **2016**, *3*, 1–10.
- (5) Erxleben, A. *Inorganica Chim. Acta* **2018**, *472*, 40–57.
- (6) Clarke, R. M.; Storr, T. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9380–9391.
- (7) Gutierrez, K.; Corchado, J.; Lin, S. et al. *Inorganica Chim. Acta* **2018**, *474*, 118–127.
- (8) Atwood, D. A.; Harvey, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 37–52.
- (9) Baleizão, C.; Garcia, H. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3987–4043.
- (10) Stein, C. J.; Reiher, M. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 1760–1771.
- (11) Ma, D.; Li Manni, G.; Gagliardi, L. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 044128.
- (12) Wouters, S.; Bogaerts, T.; Van Der Voort, P. et al. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 241103.
- (13) Sears, J. S.; Sherrill, C. D. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 144314.
- (14) Calderazzo, F.; Floriani, C.; Pasquali, M. et al. *Gazz. Chim. Ital.* **1976**, *106*, 127–137.
- (15) Hill, R. J.; Rickard, C. E. F. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 793–797.
- (16) Hill, R. J.; Rickard, C. E. F. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 2029–2032.
- (17) Edelmann, F. T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7657–7672.
- (18) Neidig, M. L.; Clark, D. L.; Martin, R. L. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 394–406.
- (19) Kelley, M. P.; Su, J.; Urban, M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9901–9908.

- (20) Su, J.; Batista, E. R.; Boland, K. S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17977–17984.
- (21) Lu, E.; Sajjad, S.; Berryman, V. E. J. et al. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 634.
- (22) Dognon, J.-P. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *266-267*, 110–122.
- (23) Dognon, J.-P. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *344*, 150–162.
- (24) Autschbach, J. *J. Chem. Educ.* **2012**, *89*, 1032–1040.
- (25) Maria, L.; Marçalo, J.; Gibson, J. K. in *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, **2018**; Bd. 108, S. 1–13.
- (26) Streitwieser, A.; Mueller-Westerhoff, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7364–7364.
- (27) Liddle, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8604–8641.
- (28) Arnold, P. L.; Dutkiewicz, M. S.; Walter, O. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11460–11475.
- (29) *Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry*, 1. Aufl.; Gibson, J. K., De Jong, W. A., Hrsg.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, **2018**.
- (30) Walter, O. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2927–2934.
- (31) Pyykkö, P. *Phys. Scr.* **1979**, *20*, 647–651.
- (32) Kaupp, M. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 320–325.
- (33) Cancès, E.; Defranceschi, M.; Kutzelnigg, W. et al. in *Handb. Numer. Anal.* **2003**; Bd. 10, S. 3–270.
- (34) Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457–484.
- (35) Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 1. Aufl.; Dover Publications, Inc.: Mineola, New York, **1996**.
- (36) Koch, W.; Holthausen, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl.; Wiley: **2001**.
- (37) Hartree, D. R. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, *24*, 89–110.
- (38) Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, *35*, 210–211.
- (39) Fock, V. *Z. Phys.* **1930**, *61*, 126.
- (40) Pauli, W. *Zeitschrift für Phys.* **1925**, *31*, 765–783.
- (41) Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69–89.

- (42) Hall, G. G. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1951**, 205, 541–552.
- (43) Boys, S. F. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1950**, 200, 542–554.
- (44) Taketa, H.; Huzinaga, S.; O-ohata, K. *J. Phys. Soc. Japan* **1966**, 21, 2313–2324.
- (45) Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M. et al. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169.
- (46) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å. et al. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 409, 295–299.
- (47) Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Olsen, J., *Molecular Electronic-Structure Theory*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, **2000**.
- (48) Bartlett, R. J.; Stanton, J. F. in *Rev. Comput. Chem.* **1994**; Bd. 5, S. 65–169.
- (49) Shavitt, I. *Mol. Phys.* **1998**, 94, 3–17.
- (50) Bauschlicher, C. W.; Langhoff, S. R.; Taylor, P. R. *Adv. Chem. Phys.* **1990**, 77, 103–161.
- (51) Dreuw, A.; Head-Gordon, M. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4009–4037.
- (52) Čížek, J. *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 4256–4266.
- (53) Bartlett, R. J.; Musiał, M. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, 79, 291–352.
- (54) Crawford, T. D.; Schaefer, H. F. in *Rev. Comput. Chem.* **2000**; Bd. 14, S. 33–136.
- (55) Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, 2. Aufl.; 7; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, **2007**; Bd. 132.
- (56) Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618–622.
- (57) Shepard, R. in *Adv. Chem. Phys. Ab Initio Methods Quantum Chem. Part 2*, Lawley, K. P., Hrsg., **1987**; Bd. 69, S. 63–200.
- (58) Werner, H.-J. in *Adv. Chem. Phys. Ab Initio Methods Quantum Chem. Part 2*, Lawley, K. P., Hrsg., **1987**; Bd. 69, S. 1–62.
- (59) Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, 49, 233–266.
- (60) Kreplin, D. A.; Knowles, P. J.; Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **2019**, 150, 194106.
- (61) Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Sigbahn, P. E. *Chem. Phys.* **1980**, 48, 157–173.
- (62) Roos, B. O. in *Adv. Chem. Phys. Ab Initio Methods Quantum Chem. Part 2*, Lawley, K. P., Hrsg., **1987**; Bd. 69, S. 399–445.

- (63) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å. et al., *Multiconfigurational Quantum Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, **2016**.
- (64) Gagliardi, L.; Roos, B. O. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 893–903.
- (65) Malmqvist, P.-Å.; Rendell, A.; Roos, B. O. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5477–5482.
- (66) Olsen, J.; Roos, B. O.; Jørgensen, P.; Jensen, H. J. A. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2185–2192.
- (67) Fleig, T.; Olsen, J.; Marian, C. M. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4775–4790.
- (68) Werner, H.-J.; Meyer, W. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5794–5801.
- (69) White, S. R. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 2863–2866.
- (70) White, S. R.; Martin, R. L. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4127–4130.
- (71) Chan, G. K.-L.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4462–4476.
- (72) Schollwöck, U. *Rev. Mod. Phys.* **2005**, *77*, 259–315.
- (73) Chan, G. K.-L.; Zgid, D. in *Annu. Rep. Comput. Chem.* 09; Elsevier: **2009**; Bd. 5, S. 149–162.
- (74) Schollwöck, U. *Ann. Phys.* **2011**, *326*, 96–192.
- (75) Chan, G. K.-L.; Keselman, A.; Nakatani, N. et al. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 014102.
- (76) Keller, S.; Reiher, M. *Chim. Int. J. Chem.* **2014**, *68*, 200–203.
- (77) Ghosh, D.; Hachmann, J.; Yanai, T.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 144117.
- (78) Zgid, D.; Nooijen, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 144116.
- (79) Ma, Y.; Knecht, S.; Keller, S.; Reiher, M. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 2533–2549.
- (80) Kurashige, Y.; Yanai, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 234114.
- (81) Hachmann, J.; Cardoen, W.; Chan, G. K. L. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 144101.
- (82) Lee, T. J.; Taylor, P. R. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *36*, 199–207.
- (83) Tishchenko, O.; Zheng, J.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1208–1219.
- (84) Bao, J. L.; Sand, A.; Gagliardi, L.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 4274–4283.

- (85) Legeza, Ö.; Sólyom, J. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *68*, 1951161.
- (86) Stein, C. J.; Reiher, M. *Mol. Phys.* **2017**, *115*, 2110–2119.
- (87) McWeeny, R. *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 335–369.
- (88) Rissler, J.; Noack, R. M.; White, S. R. *Chem. Phys.* **2006**, *323*, 519–531.
- (89) Boguslawski, K.; Tecmer, P.; Legeza, Ö.; Reiher, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3129–3135.
- (90) Stein, C. J.; Pantazis, D. A.; Krewald, V. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 6762–6770.
- (91) Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D. *Theor. Chim. Acta* **1974**, *35*, 33–58.
- (92) Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D. *Theor. Chim. Acta* **1975**, *39*, 217–228.
- (93) Evangelista, F. A. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 030901.
- (94) Kozłowski, P. M.; Davidson, E. R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 3672–3682.
- (95) Dylla, K. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4909–4918.
- (96) Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. et al. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483–5488.
- (97) Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218–1226.
- (98) Roos, B. O.; Andersson, K. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 215–223.
- (99) Kurashige, Y.; Yanai, T. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 094104.
- (100) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Evangelisti, S. et al. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10252–10264.
- (101) Guo, S.; Watson, M. A.; Hu, W. et al. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 1583–1591.
- (102) Thomas, L. H. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1927**, *23*, 542.
- (103) Fermi, E. *Zeitschrift für Phys.* **1928**, *48*, 73–79.
- (104) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- (105) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- (106) Perdew, J. P. *AIP Conf. Proc.* **2001**, *577*, 1–20.
- (107) Mardirossian, N.; Head-Gordon, M. *Mol. Phys.* **2017**, *115*, 2315–2372.
- (108) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.

- (109) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- (110) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- (111) Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Tao, J.; Perdew, J. P. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129–12137.
- (112) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- (113) Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- (114) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- (115) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- (116) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (117) Einstein, A. *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 891–921.
- (118) Reiher, M.; Wolf, A., *Relativistic Quantum Chemistry*, 1. Aufl.; Wiley: **2009**.
- (119) Dirac, P. A. M. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1928**, *118*, 351–361.
- (120) Lenthe, E. V.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610.
- (121) Douglas, M.; Kroll, N. M. *Ann. Phys.* **1974**, *82*, 89–155.
- (122) Jansen, G.; Hess, B. A. *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 6016–6017.
- (123) Nakajima, T.; Hirao, K. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 385–402.
- (124) Saue, T. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 3077–3094.
- (125) Pyykkö, P. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594.
- (126) Pyykkö, P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 45–64.
- (127) Dyall, K. G.; Fægri, K., *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*, 1. Aufl.; Oxford University Press: New York, USA, **2007**.
- (128) Autschbach, J. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 150902.
- (129) Schwerdtfeger, P. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 3143–3155.
- (130) Ganyushin, D.; Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 024103.
- (131) Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Schimmelpfennig, B. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 230–240.
- (132) Mulliken, R. S. *Science* **1967**, *157*, 13–24.
- (133) Frenking, G.; Shaik, S., *The Chemical Bond: Fundamental Aspects of Chemical Bonding*; Frenking, G., Shaik, S., Hrsg.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2014**.

- (134) Foster, J. M.; Boys, S. F. *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 300–302.
- (135) Edmiston, C.; Ruedenberg, K. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, S97–S116.
- (136) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736–1740.
- (137) Pipek, J.; Mezey, P. G. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 4916–4926.
- (138) Bader, R. F. W.; Beddall, P. M. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3320–3329.
- (139) Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, 1. Aufl.; Clarendon Press: Oxford, **1990**.
- (140) Matta, C. F.; Boyd, R. J., *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*; Matta, C. F., Boyd, R. J., Hrsg.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2007**.
- (141) Fradera, X.; Austen, M. A.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304–314.
- (142) Fradera, X.; Solà, M. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1347–1356.
- (143) Firme, C. L.; Antunes, O.; Esteves, P. M. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 129–133.
- (144) Kerridge, A. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16428–16436.
- (145) Kerridge, A. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 12078–12086.
- (146) Beekmeyer, R.; Kerridge, A. *Inorganics* **2015**, *3*, 482–499.
- (147) Cremer, D.; Kraka, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 627–628.
- (148) Blanco, M. A.; Martín Pendás, Á.; Francisco, E. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 1096–1109.
- (149) Silva, A. F.; Duarte, L. J.; Popelier, P. L. A. *Struct. Chem.* **2020**, *31*, 507–519.
- (150) Johnson, E. R.; Keinan, S.; Contreras-García, J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498–6506.
- (151) Contreras-García, J.; Johnson, E. R.; Keinan, S. et al. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 625–632.
- (152) De Silva, P.; Corminboeuf, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 3745–3756.
- (153) Nagy, A.; March, N. H. *Mol. Phys.* **1997**, *90*, 271–276.
- (154) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- (155) Taylor, P. R. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12632–12637.

- (156) Levine, I. N., *Quantum Chemistry*, 7. Aufl.; Pearson Education, Inc.: **2014**.
- (157) Tsukerblat, B. S., *Group Theory in Chemistry and Spectroscopy*, 2. Aufl., Mineola, New York, **2006**.
- (158) Kutzelnigg, W., *Einführung in die Theoretische Chemie*, 1. Aufl.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2001**.
- (159) Curl, R. F.; Kilpatrick, J. E. *Am. J. Phys.* **1960**, 28, 357–365.
- (160) Karayianis, N. *J. Math. Phys.* **1965**, 6, 1204–1209.
- (161) Tuttle, E. R. *Am. J. Phys.* **1967**, 35, 26–29.
- (162) Hyde, K. E. *J. Chem. Educ.* **1975**, 52, 87.
- (163) McDaniel, D. H. *J. Chem. Educ.* **1977**, 54, 147.
- (164) Chen, J.-H. *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 893.
- (165) Xu, R.; Dai, Z. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **2006**, 39, 3221–3239.
- (166) Liu, Y.; Liu, Y.; Liu, B. *J. Chem. Educ.* **2011**, 88, 295–298.
- (167) Rubio, J.; Perez, J. J. *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 476.
- (168) Haigh, C. W. *J. Chem. Educ.* **1995**, 72, 206.
- (169) Tuttle, E. R. *Am. J. Phys.* **1980**, 48, 539–542.
- (170) Paldus, J. *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 5321–5330.
- (171) Ford, D. I. *J. Chem. Educ.* **1972**, 49, 336.
- (172) Altmann, S. L.; Herzig, P., *Point-Group Theory Tables*, 2. Aufl., Wien, **2011**.
- (173) Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 4285–4291.
- (174) Klamt, A.; Schuurmann, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans* **1993**, 2, 799–805.
- (175) Neese, F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73–78.
- (176) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.
- (177) Pantazis, D. A.; Neese, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, 2229–2238.
- (178) Pantazis, D. A.; Neese, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 677–684.
- (179) Neese, F.; Wennmohs, F.; Hansen, A.; Becker, U. *Chem. Phys.* **2009**, 356, 98–109.
- (180) Stoychev, G. L.; Auer, A. A.; Neese, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, 13, 554–562.
- (181) Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, 33, 580–592.
- (182) Kohout, M. *DGrid*, Radebeul, **2011**.

- (183) Keith, T. A. *AIMAll*, **2017**.
- (184) Fdez. Galván, I.; Vacher, M.; Alavi, A. et al. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 5925–5964.
- (185) Leszczynski, J., *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics*, 1. Aufl.; Zalesny, R., Papadopoulos, M. G., Mezey, P. G., Leszczynski, J., Hrsg.; Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics, Bd. 13; Springer Netherlands: Dordrecht, **2011**.
- (186) Forsberg, N.; Malmqvist, P.-Å. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 196–204.
- (187) Keller, S.; Dolfi, M.; Troyer, M.; Reiher, M. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 244118.
- (188) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *J. Mol. Graph.* **1996**, *14*, 33–38.
- (189) Momma, K.; Izumi, F. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276.
- (190) Kloditz, R.; Fichter, S.; Kaufmann, S. et al. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 15670–15680.
- (191) Radoske, T.; März, J.; Patzschke, M. et al. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 16853–16859.
- (192) David, F. *J. Less Common Met.* **1986**, *121*, 27–42.
- (193) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, 751–767.
- (194) Kirker, I.; Kaltsoyannis, N. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 124–131.
- (195) Cotton, S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, **2006**.
- (196) Pyykkö, P.; Atsumi, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- (197) Pyykkö, P.; Atsumi, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- (198) Contreras-García, J.; Yang, W.; Johnson, E. R. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12983–12990.
- (199) Schnaars, D. D.; Gaunt, A. J.; Hayton, T. W. et al. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8557–8566.
- (200) Safronova, U. I.; Johnson, W. R.; Safronova, M. S. *Phys. Rev. A* **2007**, *76*, 042504.
- (201) Wyart, J. F.; Kaufman, V.; Sugar, J. *Phys. Scr.* **1980**, *22*, 389–396.
- (202) Deurzen, C. H. H. V.; Rajnak, K.; Conway, J. G. *J. Opt. Soc. Am. B* **1984**, *1*, 45.
- (203) Shiozaki, T. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, 1–7.

- (204) Rahman, H. *J. Phys. Chem. Solids* **1969**, 30, 2497–2502.
- (205) Gaigalas, G.; Žalandauskas, T.; Rudzikas, Z. *At. Data Nucl. Data Tables* **2003**, 84, 99–190.
- (206) Harris, D. C.; Bertolucci, M. D., *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, 1. Aufl.; Dover Publications, Inc.: New York, **1989**.
- (207) Tanabe, Y.; Sugano, S. *J. Phys. Soc. Japan* **1954**, 9, 753–766.
- (208) Tanabe, Y.; Sugano, S. *J. Phys. Soc. Japan* **1954**, 9, 766–779.
- (209) Ullrich, C. A., *Time-Dependent Density-Functional Theory*, 1. Aufl.; Oxford University Press: **2011**.

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Ressourcenökologie am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf im Zeitraum von Februar 2017 bis Dezember 2020 unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. Thorsten Stumpf und Dr. Michael Patzschke angefertigt. Frühere erfolglose Promotionsverfahren haben nicht stattgefunden. Ich erkenne die Promotionsordnung des Bereichs Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden in der Fassung vom 23.02.2011 an.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, den 01.03.2021

Roger Kloditz